Fo d'ado
3102

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Jean DELGA.

1re THÈSE. — Recherches sur la composition chimique des tiges des céréales.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 janvier 1947 devant la Commission d'examen.

MM. JAVILLIER, *Président.*
PLANTEFOL, AUBEL } *Examinateurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1948

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

Jean DELGA.

1re THÈSE. — Recherches sur la composition chimique des tiges des céréales.

2e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 8 janvier 1947 devant la Commission d'examen.

MM. JAVILLIER, *Président.*
PLANTEFOL, AUBEL } *Examinateurs.*

PARIS
IMPRIMERIE NATIONALE

1948

J. P. 837132.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS.

L. BLARINGHEM.....	T	Botanique.
G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN.....	T	Minéralogie.
A. DENJOY.....	T	Théorie des Fonctions.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et géologie dynamique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.
Robert LÉVY.....	T	Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	T	Mécanique des fluides et application.
Ch. JACOB.....	T	Géologie.
P. PASCAL.....	T	Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	T	Calcul des probabilités et Physiques mathématiques.
Mme RAMART-LUCAS..	T	Chimie organique... .
H. BÉGHIN.....	T	Mécanique physique et expérimentale.
FOCH.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.
De BROGLIE.....	T	Théories physiques.
JOB.....	T	Chimie générale.
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY.....	T	Mécanique appliquée.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.
PÉRÈS.....	T	Mécanique rationnelle.
HACKSPILL.....	T	Chimie minérale.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	T	Technique Aéronautique.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).
G. GIRAUD.....	T	Hautes températures.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique.
H. GAULT.....	T	Chimie appliquée.
CROZE.....	T	Physique théorique et physique céleste.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.
LANQUINE.....	T	Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ.....		Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	T	Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS.....	T	Mathématiques générales.
CHATTON.....	T	Biologie maritime.
AUBEL.....	T	Chimie biologique.
Jacques BOURCART...		Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE....	T	Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.
GRASSÉ.....	T	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
PREVOST.....		Chimie organique.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON.....	T	Chimie.
WYART.....		Minéralogie.
TEISSIER.....	T	Zoologie.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER.....		Physiologie générale.
PIVETEAU.....		Géologie.
ROCARD.....	T	Physique.
H. CARTAN.....		Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....		Chimie (P. C. B.).
LERAY.....		Mécanique théorique des fluides.
FAVARD.....		Calcul des probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB.....	T	Physique du globe....
Mlle COUSIN.....		Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN.....		Analyse et mesures chimiques.
DRACH.....		Évolution des êtres organisés.
KASTLER.....		Physique.
CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	T	Génétique.
WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
BAUER.....	T	Chimie-Physique.
RIVIÈRE.....		Géologie (P. C. B.).
GAUTHERET.....		Biologie Végétale (P. C. B.)
LUCAS.....		Physique.
Max MORAND.....		Physique.
ARNULF.....		Optique appliquée.
A. THOMAS.....		Zoologie.
SOLEILLET.....		Physique.
FORTIER.....		Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON.....	T	Astronomie.
FROMAGEOT.....		Chimie Biologique.
LAPORTE.....		Physique générale et Radioactivité.

Secrétaire..... CH. MONIER.

A la mémoire de ma femme

INTRODUCTION.

Les cellules des plantes supérieures sont entourées de façon constante et très nette par une membrane. C'est d'ailleurs en 1660 par la découverte des membranes par l'Anglais Robert Hoocke que commencèrent les études sur la structure interne des végétaux. On a même cru pendant très longtemps que la membrane était le siège principal des actions chimiques complexes par lesquelles s'effectue la nutrition de la plante (Brisseau de Mirbel 1815). Mais peu de temps après la membrane ne se voit plus attribuer ce rôle capital et on ne lui reconnaît plus qu'un rôle limitant.

Ce n'est que bien après que l'on s'est occupé de la composition chimique des membranes. Il faut souligner que ces études ont pris leur essor en France et que les premières recherches sont reconnues à l'étranger comme primordiales.

L'étude de la constitution chimique du bois n'a été abordée que bien plus tard dans les autres pays. Par la suite, elle s'y est beaucoup plus développée et ceci explique pourquoi les recherches les plus utilisées portent le nom d'auteurs étrangers et que bien souvent celles de nos savants n'aient pas eu la place qu'elles méritaient.

Il semble bien que l'on n'ait pas cherché à utiliser rationnellement les produits de nos forêts, or leur composition chimique a une grande importance dans les applications pratiques.

Mais le bois n'est pas seulement pour le chimiste l'ensemble des substances qui constituent la majeure partie des plantes vivaces. Ce terme doit s'appliquer aux tissus de bien des plantes annuelles et notamment à la tige des céréales auquel on peut le substituer dans certaines applications.

C'est d'ailleurs parce qu'il nous a été demandé l'étude d'une de ces applications (fabrication du papier) que nous avons entrepris ce travail.

La composition chimique de la paille est, nous le verrons, assez proche de celle du bois. Elle constitue une matière première de choix pour l'étude des membranes cellulaires. Ne possédant pas en effet de formations secondaires, et tous les éléments anatomiques se trouvant rassemblés dans un petit espace, il est aisé d'obtenir un échantillon homogène. Etant utilisées à la fin de la vie de la plante, les tiges des céréales ne contiennent que peu de résidu cytoplasmique ou nucléaire. Enfin leur morphologie, (ce sont des tubes à parois minces), favorise la pénétration des réactifs.

L'intérêt pratique que présente pour le chimiste la paille des céréales n'est pas non plus négligeable. D'après les recherches de G. Bertrand et Brooks (1) leur pouvoir calorifique n'est pas très éloigné de celui du bois : 4.628 calories en moyenne pour le bois de tronc d'arbre, 4.325 calories pour la paille d'orge.

D'autre part l'emploi de la paille pour la fabrication du papier n'est pas de date récente. Elle était, paraît-il, déjà utilisée dans ce but en 1756 par un fabricant

allemand. En 1800, Lord Salisbury présentait au roi d'Angleterre un livre entièrement imprimé sur papier de paille. Même avant le bois, la paille fut le premier grand remplaçant du chiffon lorsque celui-ci devint trop rare pour satisfaire les demandes accrues de fabriques de papier et son utilité s'est accrue depuis (2).

Cet accroissement n'a fait qu'augmenter avec le temps. Le bois ne peut, surtout dans notre pays, satisfaire aux besoins. On ne replante pas en effet dans les proportions où l'on déboise et la France doit importer un tonnage considérable de pâtes à papier. Bien mieux, la Suède elle-même aurait établi des projets d'installation d'usines sur son territoire pour utiliser la paille comme matière première. D'autre part, la quantité de paille produite par la France est importante : 23.500.000 tonnes en 1938, 26.500.000 tonnes en 1932. Actuellement les chiffres oscillent entre ces deux limites (3).

C'est pour ces raisons que nous avons entrepris nos recherches sur la constitution des tiges des céréales.

L'étude de la composition élémentaire a d'abord absorbé une partie de notre activité. Nous avons ensuite étudié les techniques d'analyse immédiate puis, après avoir recueilli un grand nombre d'échantillons, nous avons effectué des analyses immédiates de diverses espèces et variétés de paille en vue de voir quelle était leur composition moyenne et déterminer les limites des variations susceptibles d'être observées. Certains constituants de la paille dont l'importance n'est pondéralement pas très grande et qui, vraisemblablement à cause de ce fait, n'ont fait l'objet que d'un petit nombre d'études, ont retenu notre attention et nous avons rédigé à leur sujet tout un chapitre spécial. Tels sont les acides volatils et les dérivés azotés. Enfin, profitant de la possibilité que nous avions de suivre la croissance des tiges des céréales, nous avons étudié l'évolution de leur constitution.

Pour ce travail nous avons fait très souvent appel aux recherches de M. le professeur Gabriel Bertrand. Nous tenons à adresser à ce savant nos respecteux remerciements pour les conseils qu'il nous a fournis et les indications qu'il nous a données.

Nous exprimons également notre reconnaissance à M. le professeur Javillier qui a bien voulu s'intéresser à notre travail et présider le jury de notre thèse.

Notre gratitude va également à MM. les professeurs Plantefol et Aubel qui ont bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

M. l'Inspecteur général Desmaroux n'a cessé pendant la plus grande partie de notre carrière de s'intéresser à nos recherches et de nous encourager. Qu'il veuille bien recevoir ici l'assurance de notre vive reconnaissance.

PREMIÈRE PARTIE.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS DESTINÉS AUX EXAMENS.

Les échantillons utilisés ont été prélevés sur le champ de culture au moment de la récolte. Les tiges ont été coupées une à une au niveau du collet et à la base de l'épi. Les feuilles ont été éliminées et les tiges mises à nu sans perte.

Au cours de ces opérations longues et fastidieuses, les tiges sont complètement dépoussiérées. Il n'est pas nécessaire de poursuivre leur nettoyage. Les chaumes ainsi isolés sont découpés en morceaux de 2 à 3 millimètres de long puis broyés dans un moulin à noix. Chaque morceau a été divisé en 4 ou 5 parties au moins. Cet état de division est suffisamment poussé pour que l'on puisse obtenir un échantillon homogène même en ne prenant qu'une très petite quantité de matière.

Pour le prouver nous avons procédé au dosage du groupement méthoxyle d'un même échantillon mais à différents points du récipient qui le contenait. Nous avons choisi ce dosage parce qu'il ne nécessite qu'une faible quantité de matière (30 à 40 milligr.) qu'il peut être exécuté avec assez de précision au moyen de la méthode de Viebock et Schwappacht (4).

Dans un bocal contenan 800 grammes de tiges ainsi broyées, nous avons prélevé la quantité de substance indiquée plus haut à quatre points différents. Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau I.

Tableau I.

Teneur en méthoxyles de différents prélèvements.

POINT OÙ LE PRÉLÈVEMENT A ÉTÉ FAIT.	TENEUR EN MÉTHOXYLE TROUVÉ EN GRAMMES P. 100.
1° À la surface du bocal	3,94
2° Au premier quart supérieur	3,82
3° Au premier quart inférieur	4,01
4° Au fond du bocal	3,96

L'écart relatif maximum est donc de 4,7 p. 100. Si nous tenons compte des erreurs inhérentes au dosage lui-même et du fait que tous les autres dosages portent sur des quantités de substance au moins dix fois plus grandes nous pouvons admettre que nous avons opéré sur des échantillons bien homogènes.

Parfois nous ne nous sommes pas contenté d'opérer sur des tiges entières; nous avons voulu comparer nos résultats à ceux trouvés en opérant sur les feuilles provenant de la même plante ou même sur les nœuds.

Dans le premier cas, les feuilles séparées étaient conservées et finement divisées de la même façon que les tiges. Lorsque nous avons cherché à opérer sur les nœuds, ceux-ci étaient séparés par section de la tige avec des ciseaux à un niveau le plus

proche possible de l'épaississement de la tige. Ils étaient ensuite broyés dans un moulin à graines.

Enfin, dans certains cas, nous avons été amené à opérer sur du bois. Celui-ci a été reçu en rondins de 5 à 10 centimètres d'épaisseur, qui étaient d'abord écorcés, puis partiellement desséchés par simple exposition sur une table de laboratoire. Nous avons ensuite déterminé aussi exactement que possible le diamètre moyen et le nombre de zone d'accroissement des deux sections ce qui nous donnait l'âge du bois. L'échantillon était réduit en sciure par rapage soit sur la totalité de la section, soit sur un secteur découpé à la scie mécanique lorsque le diamètre était trop grand. Les sciures ainsi obtenues étaient conservées dans des flacons bien bouchés. La teneur en eau était déterminée au moment où l'on commençait l'analyse. Il est à noter que cette teneur en eau ne correspond pas à celle du tissu au moment de l'abatage, mais ce point nous importait peu, nous tenions seulement à pouvoir rapporter nos résultats à la substance sèche et cette façon d'opérer nous le permettait.

Sauf indications contraires tous nos résultats sont exprimés en grammes et rapportés à 100 grammes de substances sèches.

DEUXIÈME PARTIE.

COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DES TIGES DES CÉRÉALES.

Les premières analyses élémentaires du bois ont donné des résultats étonnamment concordants. Les teneurs en carbone et en hydrogène oscillent respectivement très peu autour de 50, et 6 p. 100 quelle que soit l'espèce considérée. On en avait conclu que le bois est toujours constitué par une substance unique. Les cendres et l'azote ne se trouvant qu'en faible proportion, on pouvait en déduire que les matières minérales et les substances azotées n'étaient que des impuretés dont il n'y avait pas lieu de tenir compte. Nous savons depuis que cette interprétation était fortement erronée. Mais la teneur en cendres des tiges des céréales est parfois très élevée et en tous cas toujours de beaucoup supérieure à celle du bois. Dès lors on pouvait se demander si la composition élémentaire de la matière organique des pailles n'était également pas très différente de celle du bois. Ceci nous a conduit à déterminer la teneur en carbone, en hydrogène et en azote de ces tiges.

Par ailleurs on sait que les plantes sont aptes à fixer non seulement tous les éléments minéraux qui leur sont nécessaires, voire même nuisibles, et ce à des concentrations bien différentes de celles où elles se trouvent dans le sol. Il était intéressant de savoir dans quelle proportion ces éléments se trouvaient dans le matériel que nous étudions [1]. Cette étude de localisation non seulement présente un intérêt scientifique mais encore est susceptible d'applications pratiques.

On sait qu'en agronomie de telles recherches ont conduit à l'emploi d'engrais chimiques dont l'intérêt n'est plus à discuter. Nous nous bornerons à citer les travaux les plus importants concernant cette question, et en premier lieu les tra-

[1] Nous nous sommes limités à l'étude des éléments plastiques.

vaux de G. Bertrand seul [Bertrand. G. (5), (6), (7)] ou avec ses collaborateurs Agulhon en ce qui concerne le bore (8), Javillier en ce qui concerne le zinc (9) (10).

Par ailleurs et tout particulièrement pour les tiges des céréales, la composition minérale des tissus est intéressante à connaître pour certains industriels : pour les fabricants de soie artificielle par exemple qui tentent d'utiliser ce matériel et pour lesquels la présence du silicium constitue une grande gêne.

Enfin la connaissance des éléments minéraux qu'elle renferme n'est pas inutile lorsque on emploie la paille comme aliment du bétail.

Nous avons non seulement cherché à déterminer l'influence de l'espèce sur la composition élémentaire des tiges des quatre grandes espèces de céréales, toutes les conditions étant égales par ailleurs, mais encore à voir, pour une même variété, l'influence du terrain.

MATÉRIEL UTILISÉ.

Pour cela nous avons d'une part cultivé sur un même sol du blé (*Triticum sativum*, Lam.), de l'avoine (*Avena sativa* L.), du seigle (*Secale cereale*, L.), et de l'orge (*Hordeum vulgare* L.). Ces cultures ont été faites dans les conditions ordinaires en suivant les habitudes des agriculteurs de la région. La parcelle de terrain utilisée était à l'abri de toute influence des parcelles voisines : terrain plat éloigné de tout ombrage. Les plantes ont été coupées au ras du sol à l'époque normale de la récolte et abandonnées quelques jours sur le champ de culture, puis effeuillées et finement divisées après élimination des épis.

Pour étudier l'influence du terrain sur la composition élémentaire nous nous sommes adressé d'autre part à une même variété d'avoine : avoine Aigle. Cette espèce a été choisie en raison de sa richesse en cendres. La culture a été faite sur deux terrains de nature différente appartenant à la Ferme école de Grignon.

TECHNIQUES ANALYTIQUES.

Les méthodes analytiques utilisées pour exécuter ces dosages ont pour la plupart été mises au point par G. Bertrand et fréquemment éprouvées dans son laboratoire. Ce ne sont pas les méthodes les plus rapides ni celles d'exécution très commode. Elles ne facilitent pas non plus les dosages en série et nécessitent un entraînement avant de les appliquer à des recherches. Mais elles permettent d'obtenir une telle précision et sont si exactes que nous n'avons pas hésité à les utiliser.

Nous ne ferons d'ailleurs pas une étude critique des techniques proposées. Ceci dépasserait trop le cadre de notre travail. Nous nous bornerons simplement à décrire les opérations que nous avons exécutées.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

La méthode classique a été utilisée. La matière finement divisée a d'abord été séchée et pesée puis suivant les indications de G. Bertrand et V. Ghitescu (11), mélangée avec un excès de bichromate de potassium pour éviter la rétention d'acide carbonique par les cendres. Enfin elle a été brûlée dans un tube à analyse avec un courant d'oxygène.

Dosage de l'azote.

Introduire dans un matras 0 g. 50 de substance, 10 centimètres cubes d'acide sulfurique à 66° B., 0 g. 25 de sulfate de cuivre et 2 g. 5 de sulfate de potassium. Chauffer le matras 1 heure après la décoloration du liquide. Après alcalinisation de ce dernier, entraîner l'ammoniaque par un courant de vapeur d'eau et le recevoir dans de l'acide sulfurique titré teinté par du rouge de méthyle. L'excès d'acide sulfurique est titré ensuite.

Détermination des cendres.

Pour déterminer la teneur en cendres ainsi que pour effectuer certains dosages nous avons procédé à l'incinération des échantillons.

Dans une capsule de platine introduire 5 à 10 grammes de substance préparée comme il est indiqué plus haut. Porter l'ensemble à l'étuve jusqu'à dessication complète. Nous avons en effet observé que la substance bien séchée donnait au début de la minéralisation moins de goudron et par suite se minéralisait mieux que la substance contenant encore de l'eau.

Après dessication, placer la capsule dans un four à moufle électrique porté à 400° au maximum. La fusion et la volatilisation des sels sont ainsi évitées. Lorsque la plus grande partie du charbon a disparu ce qui ne demande guère plus de deux heures à cette température, lessiver le produit obtenu à l'eau chaude et le séparer[1] du résidu insoluble. Répéter cette opération cinq fois avec chaque fois 10 centimètres cubes d'eau. Replacer le résidu insoluble dans la capsule, sécher et calciner jusqu'à obtention de cendres blanches ce qui est assez aisé. Epuiser à nouveau ce résidu par l'eau chaude. Réunir les liquides d'épuisement. Sécher le résidu insoluble, le calciner et peser. On obtient ainsi le poids des cendres insolubles.

Verser alors les liquides d'épuisement dans la capsule et peser celle-ci après dessication complète et calcination ; on obtient ainsi le poids des cendres totales. La différence avec la première pesée donne la valeur des cendres solubles.

Dosage du soufre.

Malgré les précautions que nous avons prises pour obtenir les cendres, il ne saurait être question de doser cet élément à partir de celles-ci. A titre d'exemple disons que dans le seigle, le soufre contenu dans les cendres, correspond à 0,059 p. 100 du poids des matières, alors qu'en employant la méthode exacte décrite ci-dessous nous en avons trouvé 0,097 pour 100 grammes de substance.

Cette méthode proposée autrefois par G. Bertrand (12) pour doser le soufre dans le caoutchouc vulcanisé et fréquemment appliquée depuis aux études de chimie végétale notamment par L. Silberstein (13) a été utilisée intégralement.

Suivant cette technique qui nécessite l'emploi exclusif du chauffage électrique l'analyse est conduite de la façon suivante :

Introduire 1 à 1,10 grammes de matière dans un matras avec 20 centimètres cubes d'acide nitrique pur fumant. Chauffer le matras au bain-marie jusqu'à disso-

[1] Par filtration ou centrifugation.

lution complète puis transvaser son contenu dans une capsule et évaporer au bain-marie jusqu'à consistance pâteuse. Neutraliser l'acidité de la pâte avec une solution saturée de carbonate de sodium et ajouter ensuite une quantité de cette solution égale à celle employée pour la neutralisation. Transvaser la masse brun foncé obtenue dans un creuset en nickel et évaporer à sec. Ajouter alors 10 grammes de mélange équimoléculaire de carbonate de sodium et de nitrate de potassium. Évaporer à sec.

Chauffer le creuset au four à moufle électrique jusqu'à fusion complète. Après refroidissement dissoudre dans l'eau bouillante le mélange salin ainsi obtenu et le transvaser dans une capsule. Neutraliser par l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à cessation complète de dégagement gazeux. Ajouter un volume d'acide égal à celui employé et évaporer à sec. Ajouter à nouveau 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique et évaporer à sec pour insolubiliser la silice et chasser l'acide nitrique. Dissoudre le résidu dans l'eau tiède, filtrer et dans le filtrat précipiter les sulfates à l'état de sulfate de baryum.

Dosage du phosphore.

Nous avons employé la méthode préconisée par Macheboeuf (14).

Introduire 1 gramme de substance dans un matras avec 20 centimètres cubes d'acide azotique. Chauffer jusqu'à dissolution de la matière. Ajouter alors 1 centimètre cube d'acide sulfurique et continuer à chauffer jusqu'à émission de vapeurs blanches d'acide sulfurique. Reprendre le résidu du ballon par 15 centimètres cubes d'eau et filtrer dans un autre matras pour éliminer la silice. Évaporer jusqu'à émission faible des vapeurs d'acide sulfurique. Verser le liquide dans un tube à centrifuger et laver le ballon avec 2 centimètres cubes puis trois fois 1 centimètre cube d'eau que l'on joint au contenu du tube. Ajouter 2 centimètres cubes d'une solution saturée de nitrate d'ammoniaque et porter le tube dix minutes au bain-marie bouillant. Ajouter alors 6 centimètres cubes de molybdate d'ammoniaque à 5 p. 100 et porter le tout au bain-marie bouillant pendant dix minutes. Laisser refroidir et ajouter en agitant 5 centimètres cubes d'alcool à 95°. Centrifuger et filtrer par décantation sur un entonnoir en verre fritté n° 3. Laver cinq fois le précipité par centrifugation et décantation au-dessus du filtre avec de l'alcool à 50°. Après le cinquième lavage, dissoudre dans l'ammoniaque le précipité contenu dans le tube et sur le filtre et introduire les liqueurs ammoniacales dans une fiole conique contenant 20 centimètres cubes de soude N/25. Porter à l'ébullition jusqu'au départ complet de l'ammoniaque. Après refroidissement ajouter 11 gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine, 20 centimètres cubes d'acide sulfurique N/25 et verser dans le liquide une solution de soude N/25 jusqu'à virage rouge. Attendre cinq minutes, le liquide se décolore, ajouter alors la quantité suffisante de soude pour virage au rouge.

Le nombre de cm^3 de soude employée multiplié par 0,0448 donne en mg. la quantité de phosphore contenue dans la prise d'essai.

Dosage du sodium.

Cet élément ne donnant que des sels solubles dans l'eau a été précipité de la liqueur d'épuisement des cendres par l'eau chaude sous forme de sel de Streng ou

acétate triple d'uranyle, de magnésium et de sodium. Les phosphates doivent au préalable être éliminés de la solution. Les réactifs nécessaires à ce dosage sont les suivants :

1° *Solution d'acétate d'urane :*

Acétate d'urane	100 g.
Acide acétique	60
Eau	1.000 cm³

2° *Solution précipitante :*

Acétate d'uranyle cristallisé	32 g.
Acétate de magnésium	100
Acide acétique	20 cm³
Alcool à 90°	500
Eau distillée, p. q. s. p.	1.000

Épuiser par 4 fois 10 cm³ d'eau chaude les cendres provenant de 10 grammes de paille. Après filtration évaporer les liqueurs obtenues au bain-marie dans une capsule de verre jusqu'à réduction de leur volume à 2 ou 3 cm³. Transvaser dans un tube à centrifuger et laver la capsule avec 5 à 6 cm³ de la solution d'acétate d'urane. Agiter, laisser 10 minutes en contact. Centrifuger, décanter le liquide surnageant dans une capsule de verre. Laver le précipité avec 3 fois 1 cm³ d'eau. Après centrifugation, transvaser chaque fois les liqueurs de lavage dans la capsule. Ajouter alors 50 cm³ de solution précipitante et agiter. Laisser déposer le précipité au moins 4 heures. Filtrer par décantation dans un petit creuset en verre fritté et taré. Laver le précipité 3 fois avec 10 cm³ d'alcool à 96°. Sécher à 110° jusqu'à poids constant.

L'augmentation du poids du creuset multiplié par 0,0165 donne le poids de sodium contenu dans la prise d'essai.

Dosage du potassium.

Le potassium est également dosé sur les liqueurs d'épuisement des cendres préparées comme pour le dosage du sodium. Il a été précipité à l'état de perchlorate de potassium après élimination des sulfates.

Acidifier par l'acide chlorhydrique en présence d'hélianthine la liqueur d'épuisement des cendres de 5 gr. de matières. Porter à l'ébullition et ajouter un très léger excès de solution de chlorure de baryum. Laisser une nuit en repos, filtrer, laver le précipité et joindre les eaux de lavage à la liqueur de précipitation. Réduire l'ensemble par évaporation à 20 cm³ environ. Ajouter 2 cm³ d'acide perchlorique concentré et continuer l'évaporation jusqu'à obtention d'un résidu presque sec. Ajouter alors 15 cm³ d'eau distillée puis 1 cm³ d'acide perchlorique et évaporer à nouveau, d'abord au bain-marie, puis au bain de sable jusqu'à émission de vapeurs blanches témoins de l'élimination complète d'acide chlorhydrique. Délayer le précipité dans 20 cm³ d'un mélange à 1 p. 100 d'acide perchlorique dans l'alcool. Le laisser déposer et décanter le liquide surnageant dans un creuset en verre fritté, taré. Laver trois fois par décantation avec quelques cm³ d'alcool perchlorique.

Par recristallisation purifier le perchlorate de potassium des sels qu'il peut contenir. Pour cela évaporer l'alcool ; de la capsule au bain-marie et dissoudre le préci-

pité dans le minimum d'eau chaude, ajouter quelques gouttes d'acide perchlorique, évaporer au bain-marie et après refroidissement entraîner le précipité dans le creuset avec le mélange alcool perchlorique. Déplacer le liquide par 2 à 3 cm³ d'alcool pur à 95°. Maintenir le creuset à l'étuve jusqu'à poids constant. Le poids du précipité multiplié par 0,2822 donne le poids de potassium contenu dans la prise d'essai.

Dosage du silicium.

Les cendres provenant de 10 g de paille sont mouillées avec de l'acide chlorhydrique concentré. Évaporer à sec au bain-marie d'abord, au bain de sable ensuite. Humecter le résidu avec de l'acide chlorhydrique concentré, reprendre par l'eau bouillante, filtrer, laver le précipité à l'eau. Évaporer les liqueurs à sec et reprendre le résidu par l'eau acidulée. Repasser les liqueurs sur le filtre, laver, sécher le filtre, le calciner dans une capsule de platine tarée, peser. Dissoudre le résidu dans un peu d'acide fluorhydrique. Ajouter quelques gouttes d'acides sulfurique, évaporer d'abord au bain-marie, puis à feu nu. Peser. Le poids des impuretés isolées est déduit du poids trouvé lors de la première pesée.

Dosage du calcium.

Traiter les cendres provenant de la prise d'essai par de l'acide chlorhydrique concentré, évaporer à sec, reprendre par de l'acide chlorhydrique dilué, filtrer et laver le résidu insoluble. Neutraliser le filtrat et les eaux de lavage réunis par l'ammoniaque en présence d'hélianthine et revenir en milieu acide par l'acide acétique. Laisser déposer le précipité de phosphates de fer, d'aluminium et de manganèse. Filtrer et dans le filtrat porté à ébullition précipiter le calcium par l'oxalate d'ammonium. Filtrer le précipité d'oxalate et le laver à l'eau bouillante jusqu'à ce que 1 cm³ de filtrat ne décolore plus à chaud 11 gouttes de solution à 1/1000° de permanganate de potassium en milieu sulfurique.

Le précipité est recueilli, séché et calciné dans un creuset de platine taré. Le dissoudre dans 1 cm³ d'acide chlorhydrique dilué. Ajouter un excès d'acide sulfurique, évaporer à sec, calciner, peser. Le poids du précipité multiplié par 0,294 donne la quantité de calcium contenu dans la prise d'essai.

Dosage du magnésium.

Le magnésium est précipité à l'état de phosphate ammoniacomagnésien et pesé sous forme de pyrophosphate de magnésie après élimination du calcium.

Évaporer à sec à l'étuve dans une capsule de platine, le filtrat et les eaux de lavage provenant du dosage précédent déjà fortement concentré par évaporation au bain-marie. Porter ensuite la capsule au bain de sable et chauffer progressivement jusqu'à cessation de vapeur. Après refroidissement dissoudre le résidu dans 2 cm³ d'acide chlorhydrique à 1/20° dans lequel on a fait dissoudre un cristal d'acide citrique. Verser le contenu de la capsule dans un petit gobelet, la laver avec 4 fois 1 cm³ d'eau. Ajouter 1 cm³ de solution de phosphate diammonique titrée à 10 p. 100 et une goutte d'hélianthine. Porter à l'ébulition, neutraliser par l'ammoniaque en agitant avec une petite baguette de verre puis ajouter 1,5 cm³ d'ammoniaque et laisser en repos au moins pendant 12 heures. Filtrer, laver le précipité en versant

d'abord sur le filtre 2 à 3 gouttes d'ammoniaque à 2,5 p. 100 qu'on reçoit dans le gobelet et qu'on reverse sur le filtre en entraînant le précipité. Lorsque ce but est atteint laver avec de l'ammoniaque jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus la solution de nitrate d'argent acidifiée par l'acide nitrique. Porter le filtre à l'étuve et après dessiccation le calciner dans un creuset de platine. En général les cendres du filtre sont grises. Les dissoudre dans un peu d'acide azotique qu'on évapore sur petite flamme. Ajouter le précipité, calciner à nouveau et peser après refroidissement à l'exsiccateur.

RÉSULTATS OBTENUS.

L'application aux différents échantillons de paille des techniques que nous venons de décrire nous a conduit à donner les chiffres qui sont condensés dans le tableau 2. Ils appellent les commentaires suivants :

COMMENTAIRES.

I. Cendres.

La teneur en cendres des tiges des céréales est nettement plus élevée que celle des tissus lignifiés des plantes vivaces. Nous reviendrons ultérieurement sur ce point, mais déjà les premiers essais nous permettent de constater que c'est, et de beaucoup, l'avoine qui, parmi les céréales communes, est la plus riche en cendres. La plus grande partie de ces cendres est soluble dans l'eau. Cette proportion peut dépasser les 3/4 de leur total. Des 4 espèces considérées c'est le blé qui est le plus pauvre.

Cultivée sur deux sols différents et dans les mêmes conditions une même variété de céréales recèle dans sa tige des proportions de cendres sensiblement égales. Il semblerait donc, d'après ce résultat, que ce soit surtout l'influence de l'espèce qui soit prépondérante.

II. Carbone hydrogène-oxygène.

Nous pouvons sans faire une grande erreur négliger la proportion d'azote contenue dans la partie organique de la matière étudiée. Dès lors nous constatons que celle-ci offre une composition élémentaire remarquablement constante. Si en effet, défalquant du produit brut les éléments minéraux dosés, nous déterminons le pourcentage de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, nous constatons que les chiffres obtenus ainsi, sont, pour les différentes plantes, sensiblement les mêmes. Pour les 6 échantillons étudiés l'écart maximum n'est en effet que de 1,5 p. 100 en plus et 0,7 p. 100 en moins par rapport à la valeur moyenne du carbone. Pour l'hydrogène ces écarts sont de 1,3 p. 100 en plus et 1,2 p. 100 en moins.

Cette fixité, bien que moins absolue pour les différentes autres espèces de plantes, existe néanmoins et ceci avait fait croire que le «ligneux» est constitué par un seul principe immédiat. Payen (21) a fait justice de cette affirmation et ce n'est pas là son moindre mérite. Mais il faut remarquer que la composition centésimale du bois

TABLEAU II.

Composition élémentaire des tiges des céréales.

(Résultats exprimés en grammes pour 100 grammes de matière sèche.)

NATURE DE L'ESPÈCE ET ÉVENTUELLEMENT nature du terrain.	BLÉ.	SEIGLE.	AVOINE.	ORGE.	AVOINE-AIGLE.	
					LIMON.	ARGILO-CALCAIRE.
Cendres totales	2,60	3,07	7,37	5.37	6,69	7,01
Cendres insolubles	1,10	1,42	//	0,68	1,45	1,21
Cendres solubles	1,50	1,65	//	4,69	5,24	5,80
Carbone	47,08	47,52	44,91	45,92	45,87	45,97
Hydrogène	5,89	5,83	5,57	5,70	5,62	5,61
Azote	0,170	0,220	0,230	0,249	0,246	0,216
Soufre	//	0,097	0,106	0,088	0,047	0,090
Phosphore	0,0168	0,056	0,260	0,067	0,039	0,0415
Sodium	0,054	0,054	0,853	0,140	0,341	0,490
Potassium	0,766	0,838	3,44	1,998	2,173	2,700
Calcium	0,129	0,264	0,143	0,073	0,190	0,159
Magnésium	0,030	0,044	0,026	0,025	0,043	0,024
Silicum	0,346	0,475	0,449	0,726	0,371	0,219
$\frac{\text{Cendres solubles}}{\text{Cendres totales}}$	57,6 %	53,4 %	//	87,07 %	78,3 %	82,7 %
Résultats rapportés à la tige privée d'éléments minéraux.						
Carbone	47,71	48,46	47,40	47,46	47,50	47,86
Hydrogène	5,97	5,94	5,89	5,89	5,82	5,83
Azote	0,170	0,224	0,242	0,256	0,254	0,224
Oxygène	46,15	45,36	46,47	46,40	46,43	46,07

des espèces vivaces montre une plus grande richesse en carbone que celle que nous avons trouvée ainsi qu'il ressort des chiffres de Payen lui-même et des nombreuses analyses de CHEVANDRIER (15). Pour le carbone leurs chiffres oscillent autour de 50 p. 100 et autour de 6 p. 100 pour l'hydrogène. Ceci paraît être dû à une teneur plus forte en lignine, substance dont la condensation en carbone est bien plus élevée que celle des autres constituants du bois.

III. Azote.

En ce qui concerne la teneur en azote nous nous bornerons ici à constater l'assez grande uniformité des chiffres trouvés, nous reviendrons sur cet élément auquel nous avons réservé une étude spéciale.

IV. Autres éléments dosés.

Pour les autres éléments nous envisagerons non seulement les proportions dans lesquelles ils se trouvent dans les tiges, mais aussi dans les cendres de celles-ci (voir tableau n° 3).

Tableau III.

Composition des cendres des tiges.

(En grammes pour 100 grammes de cendres.)

ESPÈCE ÉTUDIÉE ET ÉVENTUELLEMENT nature du terrain.	BLÉ.	SEIGLE.	AVOINE.	ORGE.	AVOINE.	
					LIMON.	ARGILO-CALCAIRE.
Soufre	//	3,15	1,40	1,63	0,70	1,28
Phosphore	0,64	1,82	3,36	1,24	0,58	0,59
Sodium	2,09	1,75	11,26	2,60	5,09	6,98
Potassium	29,46	27,29	45,31	37,20	32,48	38,51
Calcium	4,96	8,59	1,88	1,36	2,84	2,26
Magnésium	1,15	1,43	0,34	0,46	0,64	0,34
Silicium	13,37	15,47	5,93	13,51	5,54	3,10
Total	51,67	59,50	69,48	58,40	47,87	53,06

Soufre et phosphore. – La teneur en soufre des tiges des céréales oscille entre les valeurs de 47 et 106 mg pour 100 g de tiges. Elle est donc plus faible que dans le grain. Elle ne représente qu'une faible partie du poids des cendres (1 à 3 p. 100). La tige du seigle paraît être de beaucoup la plus riche. D'après les essais effectués sur l'avoine l'influence du terrain est prépondérante. La tige des céréales est en général plus pauvre en phosphore qu'en soufre. C'est le contraire qui se passe pour le grain de blé où c'est justement le ligneux c'est-à-dire la partie qui constitue le son qui est beaucoup plus riche en phosphore que l'albumen c'est-à-dire la majeure partie des substances formant la farine (Bertrand et Silberstein, J. Delga.). Pour une même variété, l'influence du terrain ne semble pas avoir une grande importance.

Sodium. — Le sodium est mieux représenté que les deux métalloïdes que nous venons d'étudier. Entre deux espèces différentes on peut trouver des écarts très importants. Sa proportion dans les cendres montre aussi de grandes variations. Il est plus abondant dans les tiges issues d'un sol argilocalcaire que dans celles qui ont poussé dans un sol limoneux.

Potassium. — Le potassium est l'élément le plus abondant de la tige. Il peut constituer plus de 3 p. 100 de celle-ci et représente 1/3 et parfois près de la moitié du poids des cendres, ce qui explique leur forte alcalinité.

Calcium. — Le calcium qui joue un rôle si important dans la formation des membranes cellulaires se trouve en proportion tantôt plus tantôt moins grande que le sodium (de 73 à 264 mg. p. 100 g de tiges) et de 1,36 à 8,59 gr p. 100 des cendres).

Magnésium. — La teneur des tiges en magnésium est faible. Bien qu'il constitue l'élément minéral de la chlorophylle il ne représente qu'une très faible proportion du poids des cendres, la plus faible parmi les éléments plastiques.

Silicium. — La teneur des tiges en silicium est importante à connaître pour l'industriel qui veut utiliser celles-ci comme matières premières pour la préparation des produits cellulosiques. Sa teneur variant beaucoup avec l'espèce, il y aurait intérêt à choisir une tige aussi pauvre que possible en silicium et à écarter certaines espèces qui, comme l'orge, en sont d'après nos recherches assez largement pourvues. Notons qu'on trouve pour une même espèce d'avoine plus de silicium dans une tige ayant poussé sur un sol limoneux, que dans celle ayant végété sur un sol argilo-calcaire.

Il paraît également intéressant de déterminer en fonction de l'espèce, de la variété et du sol la forme sous laquelle se trouve le silicium. On sait que Berthelot (16) divisait la silice provenant de la paille de blé en trois fractions selon qu'elle était soluble dans l'eau, dans la potasse au 1/10e à chaud ou à froid.

Enfin il importe de remarquer que la teneur en silicium est nettement plus élevée dans l'ensemble des tissus constituant la paille que dans les autres tissus lignifiés. C'est même une des principales caractéristiques de celle-ci.

ANALYSE IMMÉDIATE DES TIGES DES CÉRÉALES.

1° Méthodes d'analyse.

Si l'analyse élémentaire des tissus lignifiés donne des renseignements satisfaisants en ce qui concerne les matières minérales, elle ne donne par contre aucune idée de la nature et des proportions des substances organiques qui se trouvent dans ces tissus. On sait qu'au contraire, c'est de la constance de cette composition qu'on avait déduit de façon erronée que le ligneux était constitué par une substance unique. Payen a montré qu'en réalité le bois est fait de cellulose et de matières inscrutantes, le mot cellulose doit être pris dans son sens le plus large.

Mais il est difficile de séparer les constituants du ligneux. Ces substances, qui ont des propriétés voisines, s'interpénètrent intimement et leur nature colloïdale rend leur séparation malaisée. Leurs caractères spécifiques sont peu connus et on ignore même s'il s'agit d'espèces chimiques ou de groupes d'espèces chimiques.

C'est pourquoi on a dû se borner à fractionner le bois en différents groupes de constituants par l'action de réactifs généraux sans pouvoir en découvrir de spécifiques. Les analyses donnent simplement une image grossière de la nature et des proportions qui existent dans les tissus lignifiés mais elles sont loin de réfléter exactement leur constitution.

Aussi, comme toutes les fois qu'aucune n'est satisfaisante, les méthodes proposées sont nombreuses. Leur standardisation présenterait cependant un grand intérêt parce qu'elle permettrait de comparer les analyses faites par différents chercheurs.

Nous allons donner un résumé des recherches analytiques faites sur les tissus lignifiés. Nous décrirons sommairement les différentes méthodes qui ont été proposées et nous ferons une étude des techniques que nous avons adoptées.

Pour chaque détermination, nous essayerons d'en définir le but, nous décrirons la technique utilisée que nous essayerons parfois de justifier. Enfin nous envisagerons l'interprétation des résultats obtenus.

Méthodes proposées. — Les premières recherches sur la composition des membranes végétales datent du début du siècle dernier. Braconnot (17), (18), (19) constata

la formation d'un sucre par hydrolyse acide de divers tissus. Payen (20), (21) après avoir pris soin d'éliminer les restes du protoplasma par traitement des tissus par divers solvants, eau, alcool, éther, puis en fractionnant le résidu par l'action des alcalis, constate que la composition élémentaire des membranes est très voisine de celle de l'amidon. Il appela substance incrustante, certains produits qui passent en solution dans des réactifs comme la soude ou l'acide azotique. Ces travaux qui eurent un grand retentissement montrèrent que les membranes végétales sont constituées essentiellement par des substances que nous qualifions aujourd'hui de glucidiques. En effet, divers sucres furent mis ensuite en évidence dans les membranes végétales. Fremy (22) et surtout Mangin (23) étudièrent la pectine que Braconnot avait découverte, La présence de galactose fut trouvée par Muntz (24), (25), de xylose par Koch (27) de mannose par Reiss (28).

Mais ces recherches qui indiquent la nature de quelques constituants ne font nullement connaître sous quelle forme ils se trouvent dans les membranes ni de quels composés ils font partie.

On savait simplement vers la fin de siècle dernier que le bois débarrassé des débris du protoplasme, du noyau et de quelques autres substances s'y trouvant en petite quantité (cutine, subérine par exemple), était constitué par des substances appelées aujourd'hui glucides et un groupe de matières incrustantes. On savait également que ces substances pouvaient être fractionnées en deux groupes dont celui de la cellulose. L'autre groupe, comprenait les hémicelluloses de Schultze, dont faisait partie pour les Angiospermes la gomme de bois de Thomsen (29). Cette substance ne se trouve qu'en petites quantité chez les Gymnospermes où la mannocellulose est abondante. G. Bertrand (30) a bien souligné la différence de composition entre ces deux sous-embranchements.

A ce moment, commencèrent les études ayant pour but de donner une méthode d'analyse des tissus lignifiés.

G. Bertrand (31) et (32) a montré que leurs membranes [1] pouvaient être fractionnées en quatre parties principales qui sont : la xylane, le lignol, la vasculose et la cellulose. La xylane et le lignol sont facilement entraînés par une solution diluée de soude. La xylane est précipitable de cette solution par addition d'un égal volume d'alcool. Elle peut être hydrolysée par un acide dilué en *monosaccharides* solubles dans les liqueurs aqueuses. Le lignol est insoluble dans l'eau neutre, insoluble dans l'alcool, mais soluble dans le mélange d'eau et d'alcool. Après neutralisation de la liqueur alcaline qui l'a extrait, il peut en être isolé par concentration à sec de celle-ci, reprise par l'eau pure et filtration ou centrifugation. C'est une poudre brune riche en groupements hydroxyles en grande partie méthylés (la teneur en groupement méthoxyle du lignol que nous avons extrait de diverses pailles variait entre 17,4 et 19,2 p. 100).

La cellulose insoluble dans la soude diluée se trouve dans le résidu ayant résisté à l'épuisement par ce réactif. Elle peut être isolée par des traitements alternés par l'eau de brome et l'ammoniaque. On peut aussi l'extraire du résidu insoluble dans la soude par le réactif de Schweitser. La vasculose est insoluble dans ce réactif qui dissout les autres constituants du bois.

La technique de G. Bertrand appliquée à un échantillon de paille d'avoine nous a donné les résultats suivants :

---

[1] Débarrassées des substances extractives par épuisement avec des solvants neutres.

Xylane	16,1	p. 100.
Lignol	7,1	—
Cellulose	37,1	—
Vasculose	10,0	—

Nous reproduisons ces chiffres parce que nous n'avons pas trouvé dans la littérature de résultats obtenus d'après cette méthode.

Les méthodes qui suivent ont ceci de commun avec celle de Bertrand qu'elles cherchent avant tout à purifier les membranes par traitement du tissu brut par les solvants et qu'elles donnent la valeur de la cellulose.

Des travaux importants ont été exécutés en Amérique. Dore (33) effectue les déterminations suivantes : humidité, cendres, extrait benzénique, extrait alcoolique, soluble dans l'eau, soluble dans la soude à 1 p. 100 à froid. Ces quatre dernières opérations se font successivement sur le même échantillon. Sur le matériel restant Dore détermine la lignine, la cellulose et les pentosanes. Dans la méthode de Dore la somme totale des déterminations approche de 100 p. 100. Mais aucune substance extraite ne peut, malgré cela, être considérée comme un produit pur, même pas comme représentant un groupe de produits homogènes.

Il en est de même des substances obtenues par la méthode de Schorger (34), (35) qui est fréquemment utilisée aujourd'hui. Après avoir dosé l'humidité, les cendres et les substances solubles dans les solvants volatils (huiles volatiles, cires, graisse, résine) cet auteur détermine la valeur en substance soluble dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Il dose ensuite le bloc pentosane (sucres en C^5 et méthylpentosanes), puis la cellulose suivant la méthode de et Cross Bevan (36). Enfin, il procède à une hydrolyse acide par l'acide sulfurique à 2 p. 100 et au dosage des groupements méthoxyles (ceux-ci donnent une idée de la teneur en lignine). De nombreuses analyses ont été effectuées en Amérique suivant les indications de Schorger. Les auteurs y ajoutent souvent le dosage de la lignine définie comme étant le produit non passé en solution après saccharification par les acides et une analyse de la cellulose obtenue.

En Allemagne Konig et Becker (37) et (38) préconisent une méthode un peu différente. Les constituants dosés comprennent : l'humidité, les cendres, les résines, les protéines, les hémicelluloses (déterminées par hydrolyse par l'acide sulfurique à 0,4 p. 100 sous pression et dans des conditions diverses variant avec chaque espèce de bois) dont ils séparent les pentosanes par dosage du furfurol, la lignine et enfin la cellulose. Schwalbe et Beker (39), qui ont utilisé une méthode analogue pour l'étude de quelques bois allemands complétaient ces recherches par un dosage d'alcool méthylique à partir duquel on peut évaluer la teneur en pectine, par un dosage de lignine, des groupements méthoxyles, et enfin par un dosage de l'acide acétique obtenu par hydrolyse du bois.

Postérieurement à ces recherches, quelques essais ont été effectués en France. Il faut citer Marmasse (40). Dans une étude sur les bois coloniaux il détermine la teneur en cendres, puis, en gommes, tanins, sels solubles, résines, graisses... en effectuant un épuisement par l'eau, puis par l'acétone. Sur le produit déjà traité par ces deux solvants, cet auteur détermine la teneur en polysaccharides (pentosanes et cellulose) qu'il isole et pèse. La lignine est dosée séparément. Cette méthode peu connue mériterait, bien que laborieuse, d'être étudiée et vraisemblablement appliquée plus souvent. Elle donne des résultats dont la somme est voisine de 100 p. 100.

Les recherches récentes de Bertrand (1) vont retenir longuement notre attention. Ce savant effectue d'abord une série de « dosages préalables » : humidité, cendres, extrait aqueux, extrait alcoolique, extrait éthéré et azote total. L'analyse des « membranes cellulaires » comporte les déterminations que nous allons énumérer et commenter.

A. *Hydrolyse acide.* — Les substances dissoutes par l'acide sulfurique à 2 p. 100 à la température d'ébullition sont formées presque entièrement, d'après cet auteur, par de la gomme de bois dans le cas des Angiospermes et de la mannocellulose dans le cas des Gymnospermes. Mais Bertrand reconnaît que ceci n'est qu'approché et que d'autres substances peuvent se dissoudre. Aussi complète-t-il cette détermination par celle du pouvoir réducteur du liquide d'hydrolyse. Il appelle glucides facilement hydrolysables, les glucides qu'il détermine ainsi. Ces substances correspondent aux hémicelluloses. Mais le terme choisi par ce savant, qui ne préjuge en rien de la composition du corps dosé, et qui s'applique aussi bien aux Gymnospermes qu'aux Angiospermes, paraît plus judicieux. La valeur de l'insoluble pesé correspond à l'ensemble des substances constituant les membranes cellulaires autres que les glucides facilement hydrolysables. Il faut noter cependant que certains corps de nature non glucidique participent au pouvoir réducteur.

B. *Traitement par la soude.* — Les substances dissoutes par ébullition avec une solution de soude à 2 p. 100 comprennent à la fois la gomme de bois et le lignol de sorte qu'en retranchant de leur poids total celui des substances dissoutes par l'hydrolyse acide précédente on devrait pouvoir exprimer le chiffre obtenu en lignol. Ce n'est pas toujours ainsi que les choses se passent. Il arrive en effet parfois que l'hydrolyse acide entraîne davantage de substances que ce traitement alcalin. Bertrand pense que dans ce cas la gomme de bois est accompagnée d'une autre substance insoluble dans la soude mais saccharifiable par l'acide et assez abondante.

C. *Cellulose.* — Son dosage se fait à partir de la substance non dissoute après traitement par la soude. Les substances accompagnant la cellulose dans la partie insoluble dans la soude, sont détruites par des traitements alternés par le brome et l'ammoniaque. En retranchant ce que renferme de cellulose le résidu du traitement par la soude on obtient la valeur de la vasculose.

En somme, nous voyons que la plupart des auteurs cherche à obtenir une vue de la composition du bois en déterminant d'abord les impuretés des membranes (substances solubles dans l'eau, graisses, résines, cires). Leur attention se porte toujours sur le constituant le plus important du bois; la cellulose et les substances glucidiques qui l'accompagnent que l'on désigne souvent sous des termes différents hémicelluloses, pentosanes, gomme de bois, glucides facilement hydrolysables, etc., sans que l'on ait jamais établi une relation entre ces différentes expressions. Il est à signaler également que leur total : celluloses et substances d'accompagnement, est souvent désigné par le vocable : substances squelettes (Schmidt) ou holocellulose (Ritter et Kurth), ce dernier terme paraissant jouir actuellement d'une assez grande fortune. En opposition avec ces expressions se trouvent celles de : substances incrustantes, liguine ou lignol et vasculose dont les auteurs déterminent la teneur.

(1) Monosaccharides constitués surtout par du xylose.

2° Recherches effectuées.

Notre but étant de donner une image aussi complète que possible de la composition des tiges des céréales en vue de comparer d'une part les résultats trouvés entre eux et d'autre part de les comparer avec ceux trouvés par nos devanciers pour les différents tissus lignifiés, nous avons effectué pour chaque échantillon un nombre assez important de déterminations.

Nous avons tout d'abord appliqué à chacun d'eux la méthode d'analyse de G. Bertrand parce que cet auteur l'a appliquée lui-même à un nombre très grand d'espèces de bois (42), (43). Ces échantillons ont été choisis non seulement parmi les espèces les plus importantes, c'est-à-dire les plus utilisées, mais aussi parmi les espèces appartenant aux diverses familles botaniques. Or toutes ces analyses ont été faites en utilisant la même technique. Cette homogénéité est loin d'être retrouvée dans les recherches des auteurs étrangers. D'autre part, cette méthode est générale et s'applique aussi bien aux Gymnospermes qu'aux Angiospermes, car elle ne présume en rien de la nature des sucres déterminés. Enfin ses conditions d'utilisation sont nettement précisées par son auteur.

Mais la méthode de G. Bertrand ne fournissant que peu de renseignements sur le degré de lignification du bois et n'effectuant aucune discrimination entre les deux principales classes de glucides du bois : les pentosanes et les hexosanes, nous avons complété les déterminations qu'elle comporte par un dosage de pentosanes et de lignine.

ÉTUDE DES TECHNIQUES UTILISÉES.

Méthode de G. Bertrand.

Evaluation des membranes cellulaires.

Celles-ci sont calculées en défalquant de 100 le pourcentage des déchets nucléaires ou cytoplasmiques qui subsistent dans les tissus. On évalue assez arbitrairement ces substances en déterminant la quantité de matière se dissolvant dans l'eau, l'alcool, l'éther : L'eau et les matières minérales sont toujours dosées au préalable.

Humidité — Cette détermination ne nécessite pas de longs commentaires. Elle est d'ailleurs très simple :

Introduire 2 à 3 grammes de produit dans une capsule sèche et tarée, placer le tout à l'étuve à 105° jusqu'à poids constant.

Cendres. — Nous nous sommes contenté de déterminer la teneur en cendres totales :

Introduire dans un four à moufle la capsule provenant de la détermination précédente. Chauffer lentement et progressivement jusqu'au rouge sombre. Après obtention de cendres blanches, laisser refroidir à l'exsiccateur peser.

Extraits aqueux, alcoolique et éthéré. — La technique utilisée est la suivante :

Introduire 1 gramme de matière exactement pesé dans une fiole conique avec 100 centimètres cubes d'eau. Porter pendant quatre à cinq heures à l'ébullition sous réfrigérant à reflux. Filtrer après refroidissement, évaporer à sec 50 centimètres cubes du filtrat et peser l'extrait. Déterminer ensuite le pouvoir réducteur de 20 centimètres cubes du filtrat suivant la technique de Bertrand (44).

Laver à fond avec de l'eau bouillante le résidu restant sur le filtre. L'essorer, l'introduire dans la fiole conique avec 100 centimètres cubes d'alcool à 95°; porter à l'ébullition pendant une heure, filtrer après refroidissement, évaporer 50 centimètres cubes du filtrat et peser le résidu d'évaporation.

Épuiser de la même façon le produit restant sur le filtre avec 100 centimètres cubes d'éther. Distiller ce dernier dans un ballon taré après filtration et lavage à l'éther, peser le résidu de l'évaporation.

La substance épuisée par l'eau, l'alcool, et l'éther est séchée à 105° et pesée. Cette détermination permet de contrôler les précédentes.

Les membranes cellulaires sont calculées en retranchant de la matière sèche les cendres, les extraits aqueux, alcoolique et éthéré.

L'extraction à l'eau présente un intérêt qui varie avec les auteurs. La plupart du temps l'école allemande la néglige tandis que les auteurs américains la jugent très importante. Pour certains bois la quantité extraite est élevée : 8 à 17 p. 100 pour le *Larix occidentalis*. La majeure partie étant constituée de galactane (Schorger) (45).

Ce traitement facilite l'action des réactifs utilisés ultérieurement. Cette extraction entraîne la mise en solution de tanins, d'acides ou de sels, de quelques glucides, de matières azotées et minérales. La quantité de glucides extraite dans le cas de la paille est très faible ainsi que le montre la valeur du *pouvoir réducteur* [1] *de l'extrait aqueux.*

L'extraction par les solvants organiques entraîne la mise en solution des cires, graisses, résines, pigments. Certains auteurs pensent qu'une partie des hydrates de carbone est entraînée également. Nous ne pensons point qu'il en soit ainsi dans le cas de la paille car nous avons toujours constaté que le pouvoir réducteur de ces extraits est sensiblement nul.

Pour évaluer la quantité de glucides extraite par l'eau nous avons déterminé le pouvoir réducteur direct de l'extrait aqueux mais on pouvait également se demander s'il n'entraînait pas de substances non réductrices mais saccharifiables. Pour cela nous avons procédé à l'hydrolyse d'un certain nombre de liquides d'extraction. L'hydrolyse a été faite en portant à l'ébullition 50 centimètres cubes de liquide aqueux d'épuisement additionné de 1 gramme d'acide sulfurique. Les résultats trouvés condensés dans le tableau suivant montrent que l'augmentation du pouvoir réducteur est faible. Nous n'en avons pas tenu compte par la suite.

Tableau IV.

Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux avant et après hydrolyse (en grammes de glucose pour 100 grammes de tissu).

MATIÈRES UTILISÉES.	POUVOIR RÉDUCTEUR AVANT HYDROLYSE.	POUVOIR RÉDUCTEUR APRÈS HYDROLYSE.
	p. 100.	p. 100.
Avoine victoire	0,73	1,19
Avoine grignonnaise	1,64	2,01
Blé bauceron	1,14	1,68
Seigle n° 1	1,11	1,46
Seigle n° 3	0,94	1,20

[1] Il a toujours été exprimé en glucose.

Par contre nous avons constaté que la teneur en lignine des échantillons extraits par ces solvants était bien inférieure à celle des produits bruts ainsi que le montre le tableau suivant (n° 5).

TABLEAU V.

Teneur en lignine des tissus bruts et des tissus épuisés par l'eau, l'alcool et l'éther.

MATIÈRES UTILISÉES	P. 100 DE LIGNINE TROUVÉ SUR	
	PRODUIT BRUT.	PRODUIT EXTRAIT.
Avoine n° 1 tiges	21,48	16,81
Avoine n° 1 feuilles	21,57	13,65
Avoine n° 2	22,52	15,84
Blé Bersée	20,43	16,41
Blé Chanteclair	22,49	17,01
Blé Auchy	23,01	13,87
Blé Jade	21,93	13,61
Blé des Dômes	16,49	15,81
Blé Florence Aurore	16,11	14,89
Orge	20,28	17,40

Nous avons eu l'occasion de constater par ailleurs qu'un traitement des tissus lignifiés par l'eau sous pression entraîne une partie importante de la lignine ou du lignol ; quantité d'autant plus forte que la température est plus élevée (au cours de nos essais nous avons opéré jusqu'à 140°).

Actuellement on utilise fréquemment pour éliminer les cires, graisses, résines, pigments, etc., retenus par les membranes un épuisement dans un soxhlet par un mélange à parties égales d'alcool à 97,5 et de benzène. Nous avons comparé les deux méthodes (voir tableau n° 6).

TABLEAU VI.

Valeurs comparées des substances extraites par différents solvants.

MATIÈRES UTILISÉES.	GRAMMES P. 100 DE SUBSTANCES EXTRAITES PAR			
	MÉLANGE alcool-benzène.	ALCOOL.	ÉTHER.	TOTAL ALCOOL + éther.
Orge	2.25	2,46	0,63	3,09
Seigle	3,42	2,28	0,63	2,91
Avoine	2,57	3,80	0,21	3,01
Blé n° 1	1,78	3,77	1,53	5,30
Blé n° 2	2,43	3,02	0,84	3,86
Blé n° 3	2,78	3,02	0,63	3,65

Ces résultats montrent que la quantité de substance extraite par le mélange alcool-benzène est moins importante en général que celle extraite dans les conditions où nous opérons par l'alcool et par l'éther.

Hydrolyse acide.

Ici encore la technique opératoire est très simple :

Dans une fiole conique de 250 centimètres cubes reliée par un rodage à un réfrigérant à reflux, introduire 1 gramme de produit et 50 centimètres cubes de solution titrant 2 grammes de SO^4H^2 p. 100. Porter à l'ébullition en plaçant le flacon dans un bain de glycérine dont le niveau est légèrement inférieur à celui du liquide du flacon. Filtrer, laver le résidu à l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavage s'écoulent neutres. Sécher le résidu à 105° et peser.

Par convention on exprime la différence avec le poids de la prise d'essai et la valeur de l'extrait aqueux en « glucides facilement hydrolysables [1].

Sur le filtrat déterminer le pouvoir réducteur après neutralisation, exprimer celui-ci en xylose après l'avoir corrigé en lui retranchant le pouvoir réducteur de l'extrait aqueux.

Nous n'avons pas indiqué le temps pendant lequel doit durer l'hydrolyse. Bertrand fait pour chaque échantillon toute une série d'essais et d'heure en heure interrompt l'un de ceux-ci. Il s'arrête lorsque le poids du résidu est constant. Pratiquement ce résultat est atteint au bout de 5 à 6 heures. Aussi nous nous sommes contenté de faire deux essais durant 5 et 6 heures et nous avons vérifié que les résultats trouvés étaient sensiblement les mêmes ; s'ils ne l'étaient pas, nous procédions à un 3e essai, qui durait 7 heures. Nous justifierons plus loin cette façon d'opérer.

Au cours de cette hydrolyse les substances solubles dans l'eau passent en solution, une partie des glucides est hydrolysée et transformée en oses solubles et réducteurs. Les glucides à poids moléculaire relativement faible, à chaîne ne contenant qu'un nombre relativement peu élevé de monoses sont seuls transformés. La cellulose est elle-même un peu dégradée mais ce n'en est qu'une très faible quantité qui passe en solution. Comme il n'y a pas dans les tissus lignifiés de limite nette entre les glucides à longue chaîne et les glucides à courte chaîne, il est bien évident que l'hydrolyse acide ne peut donner la valeur non seulement d'un corps mais même d'un groupe de substances définies.

Nous avons vu que Bertrand n'est pas le seul auteur qui incorpore l'hydrolyse acide dans sa méthode d'analyse. Koenig et Becker effectuent également cette détermination. Ils opèrent avec de l'acide sulfurique à 0,4 p. 100 dans des conditions très arbitraires puisqu'elles varient avec chaque espèce de bois.

Il importait de se rendre compte pour notre étude quelles étaient les substances attaquées ou solubilisées au cours de cette opération.

Nous savons que parmi les glucides facilement hydrolysables la xylane tient une place importante. Or l'hydrolyse de ce produit, bien étudiée par Heuser et ses collaborateurs (46) (47) (48), ne va pas sans une destruction de la matière, le xylose formé étant lui-même sensible à l'action de l'acide dilué, ce qui complique encore la question et rend l'interprétation difficile.

Aussi, pour nous rendre compte, au moins dans une certaine mesure, des différentes actions et pour faciliter l'interprétation des résultats trouvés, nous avons effectué

---

[1] Nous n'avons pas exprimé ainsi nos résultats. Nous avons préféré indiquer, comme l'ont fait d'ailleurs G. Bertrand et G. Broocks, la valeur des « substances non hydrolysables par l'acide faible », c'est-à-dire le pourcentage des substances insolubles dans la solution d'acide sulfurique à 2 p. 100 à l'ébullition.

une série de recherches sur l'hydrolyse, d'abord de la xylane elle-même, puis du tissu constituant les tiges.

I. *Hydrolyse de la xylane.* — L'étude de l'hydrolyse de la xylane a été conduite de la façon suivante : un poids exactement connu de substance est dissous dans une quantité de soude connue et aussi faible que possible. Après dilution, neutralisation du liquide par la quantité correspondante d'acide sulfurique titrée et acidification par le même acide jusqu'à obtention de l'acidité désirée pour chaque essai, des prises d'essai de cette solution sont introduites dans une fiole conique. Elles sont chauffées à l'ébullition sous réfrigérant à reflux au bain de glycérine pendant des temps variables. Le pouvoir réducteur est alors mesuré suivant la technique de Bertrand, il est exprimé en xylose. Le rendement est déterminé en multipliant par 0,88 le rapport entre la quantité de xylose retrouvée et le poids de xylane mis en œuvre.

Des résultats trouvés, rapportés dans le tableau n° 6 *bis*, nous nous bornerons à déduire que le rendement n'est jamais égal à 100 p. 100. Une concentration trop

Tableau VI *bis*.

Hydrolyse de la xylane en fonction du temps et de la concentration en acide.

TEMPS D'HYDROLYSE en minutes.	RENDEMENT POUR UNE CONCENTRATION EN ACIDE SULFURIQUE.			
	N/20.	N/10.	N/5.	N/1,78.
15	0	6,6	29,6	60,3
30	Traces.	10,5	36,8	
60	Traces.	21,6	68,8	79,7
120	11,9	29,1	79,4	81,1
180	17,7			
240		51,8	83,3	85,3
360	31,3		85,3	84,8
480			85,3	
540	46,8	71,4		
720				83,95
780			83,3	
840	62,8			
960		75,7	80,9	81,9
1.080	66,2			
1.200		79,9		
1.440	70,06	85,3	80,1	
1.800	74,9	85,0		

faible en acide sulfurique (N/20) demande un temps d'hydrolyse très grand pour obtenir une hydrolyse totale. Dans ce cas nous n'avons pas poursuivi jusqu'au bout les essais. Le rendement maximum est sensiblement le même quelle que soit cette concentration. Ce rendement maximum est précisément atteint après 5 à 6 heures de chauffage pour une concentration en acide sulfurique voisine de 2 p. 100 ce qui correspond aux conditions fixées par Bertrand dans sa méthode. Il faut d'ailleurs remarquer qu'à partir d'une concentration voisine de 1 p. 100 une élévation de cette concentration n'augmente pas sensiblement la vitesse d'hydrolyse (voir fig. n° 1).

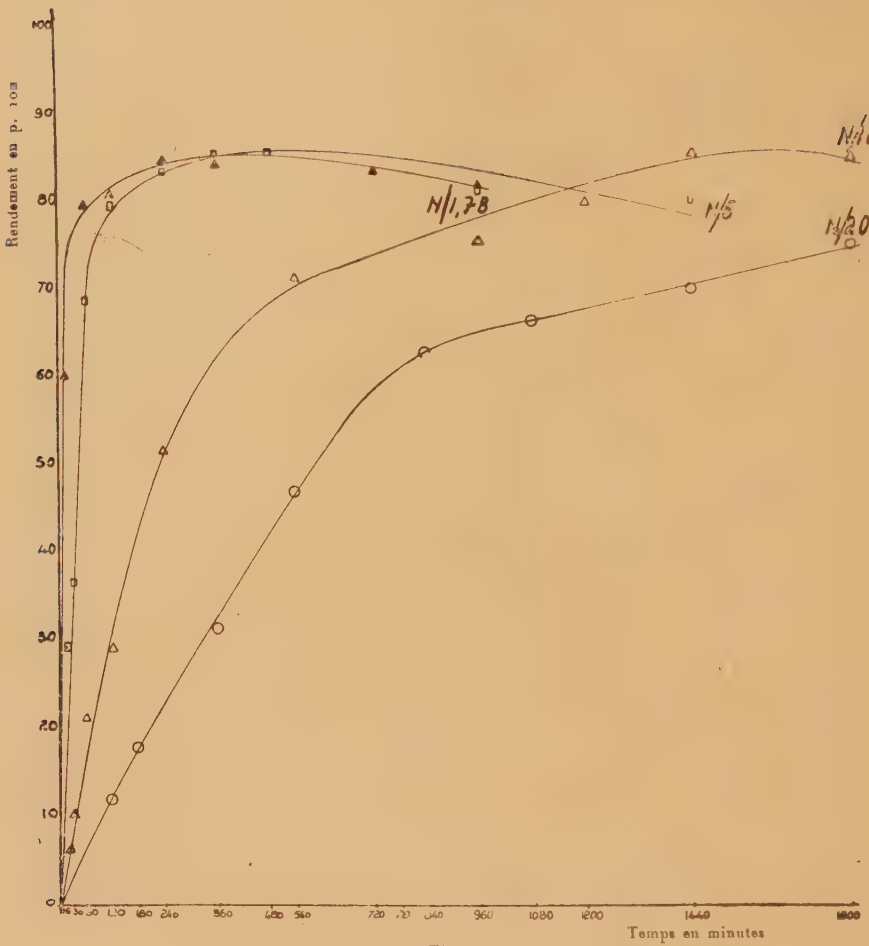

Fig. 1.

Remarquons que ces résultats trouvés pour la xylane extraite du blé, peuvent être généralisés aux xylanes extraites des autres pailles. Nous avons obtenu en effet sensiblement les mêmes chiffres en opérant avec de l'acide sulfurique à 2 p. 100 sur de la xylane extraite de l'avoine et de l'orge.

II. *Hydrolyse des tissus.* — Mais on ne peut *a priori* appliquer aux tissus lignifiés les résultats trouvés pour des produits isolés de ces mêmes tissus. Il ne serait pas surprenant en effet que les conditions d'hydrolyse des glucides facilement hydrolysables soient dans la paille différentes de celles de la xylane.

Il est possible en effet, et le fait a été soutenu par divers auteurs (Schwalbe et Becker (49), Schmitt et Graumann (50) que la xylane ne se trouve pas dans les membranes à l'état natif, mais en liaison avec d'autres substances (lignine ou cellulose par exemple) et que la rupture de ces liaisons entraîne un retard à l'hydrolyse ou nécessite un agent d'hydrolyse plus actif. Sans même faire intervenir l'existence de liaison chimique, le fait que la membrane n'a pas une composition morphologique

homogène, même la membrane des poils de la graine du cotonnier — fait si bien mis en évidence par les images de gonflement : Gilson (51), Hess (52), Mangenot (53) — contribuerait à faire penser que ces lamelles qui entourent des îlots de substance peuvent les protéger de l'hydrolyse.

C'est pourquoi il nous apparut nécessaire de déterminer sur le chaume des céréales la marche de l'hydrolyse avec diverses concentrations d'acide sulfurique. La technique suivie est la même que celle donnée plus haut. Les temps d'hydrolyse et la concentration en acide de la solution hydrolysante ont été seulement modifiés. Il a été tenu compte pour l'expression des résultats du pouvoir réducteur de l'extrait aqueux. Nous avons tout d'abord opéré sur des tiges de seigle. Le tableau n° 7 résume les résultats trouvés, qui sont représentés également sur la figure 2.

Tableau VII.

Hydrolyse acide des tissus en fonction de la concentration et du temps de chauffe.

Espèce utilisée : SEIGLE.

Concentration en acide p. 100.

TEMPS EN HEURES.	0,5		1		2		4		6	
	SUBSTANCES NON HYDROLYSABLES.	POUVOIR RÉDUCTEUR.	SUBSTANCES NON HYDROLYSABLES.	POUVOIR RÉDUCTEUR.	SUBSTANCES NON HYDROLYSABLES.	POUVOIR RÉDUCTEUR.	SUBSTANCES NON HYDROLYSABLES.	POUVOIR RÉDUCTEUR.	SUBSTANCES NON HYDROLYSABLES.	POUVOIR RÉDUCTEUR.
1					64,4	13,4	62,4	19,25	59,8	19,95
2	70,3	6,3	64,8	13,4	60,9	17,6	59,2	22,4	56,5	23,1
3					58,4	21,35	57,65	24,25	54,9	24,5
4	64,1	14,55	61,0	19,1	57,9	23,2	56.6	26,0	53,5	25,7
5					56,6	24,4	55,5	26,4	52,9	26,1
6	61,7	17,0	59,55	21,4	55,75	26,3				
7					55,3	25,8	55,2	26,0	51,8	26,2
8	60,7	19,4	58,05	23,4	55,1	25,75				
9							53,6	25,3	51,6	25,9
10	59,75	20,75	57,7	25,8	54,8	25,4				
11							53,7	25,5		
12	59,7	21,5	57,5	25,8	54,6	24,95				
14	58,65	23,5	56,55	26,2						
16	57,7	25,7	56,3	26,1						
18	57,7	25,7	55,95	26,2						
20	55,9	26,1								
22	55,8	24,75								
24	55,7	25,6								
26	55,7	24,7								

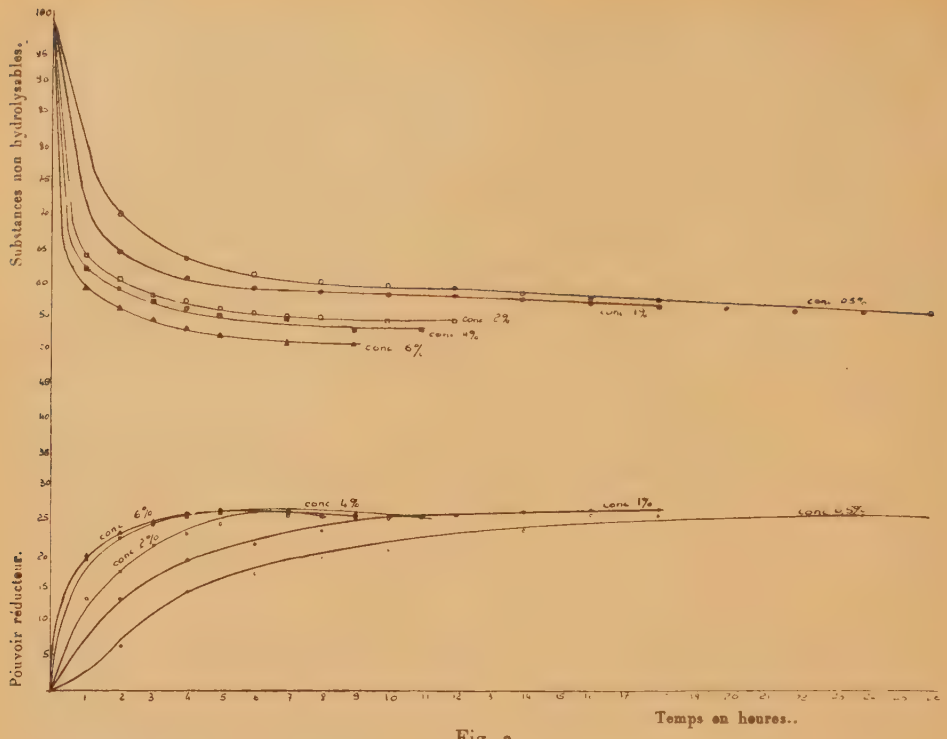

Fig. 2.

De leur examen il résulte que :

1° La quantité de substance passée en solution dans l'unité de temps diminue progressivement sans jamais s'annuler absolument. Toutefois, après un certain temps d'hydrolyse, cette diminution est si faible que l'on peut considérer que tous les glucides facilement hydrolysables sont passés en solution ;

2° Le pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide augmente rapidement avec le temps, passe par un maximum et diminue lentement. Il est à remarquer que ce maximum garde la même valeur quelle que soit la concentration en acide du liquide d'hydrolyse.

3° Pour une concentration en acide donnée, le moment où ce maximum est atteint correspond au moment à partir duquel la quantité de substances passées en solution n'augmente pratiquement plus. Mais il est à remarquer que la valeur de ces glucides facilement hydrolysables varie avec la concentration en acide. C'est pourquoi le pouvoir réducteur du liquide résultant de l'hydrolyse acide nous paraît être la détermination exprimant le mieux la teneur du tissu en glucides facilement hydrolysables ;

4° Pour une concentration en acide sulfurique voisine de 2 p. 100, le maximum du pouvoir réducteur est atteint au bout du même temps, que l'on opère sur la xylane isolée ou sur le tissu lui-même. Ceci est en opposition avec ce que pensait Schultze, d'après lequel la xylane subit une modification au cours de l'extraction par l'alcali, opinion que Hagglund qualifie d'ailleurs de très invraisemblable.

Déterminant sur d'autres échantillons de tiges, pour une concentration en acide sulfurique de 2 p. 100, le sucre réducteur résultant de l'hydrolyse acide et la quantité de substance passée en solution (voir tableau n° 8 et figure 3), nous avons constaté que dans tous les cas le temps optimum de la durée de l'hydrolyse était de 5 à 6 heures. C'est pourquoi nous avons adopté ce temps.

Tableau VIII.

Hydrolyse acide de différents échantillons;
concentration en acide sulfurique : 2 p. 100.

	TEMPS D'HYDROLYSE.	1 HEURE.	2 HEURES.	3 HEURES.	4 HEURES.	5 HEURES.	6 HEURES.	7 HEURES.	8 HEURES.
Seigle.....	Insoluble.....	63,65	59,70	58,40	57,17	56,80	55,20	57,10	55,80
	Pouvoir réducteur.....	13,32	17,82	21,19	23,32	24,21	25,02	24,37	24,53
Avoine.....	Insoluble.....	57,50	55,90	53,00	51,70	51,25	51,32	51,35	49,30
	Pouvoir réducteur.....	8,22	12,08	15,75	18,04	18,65	21,53	19,98	20,44
Blé n° 1.....	Insoluble.....	63,35	60,40	58,95	57,30	56,70	56,00	54,80	54,90
	Pouvoir réducteur.....	13,38	15,83	19,80	20,80	22,67	24,61	24,42	24,47
Blé n° 2.....	Insoluble.....	63,85	60,87	//	58,70	57,72	56,85	57,05	//
	Pouvoir réducteur.....	15,77	18,46	//	21,35	23,73	24,88	22,91	//
Orge.....	Insoluble.....	//	//	50,92	49,05	48,85	48,60	47,50	47,60
	Pouvoir réducteur.....	//	//	22,76	24,37	25,08	25,38	25,08	25,41

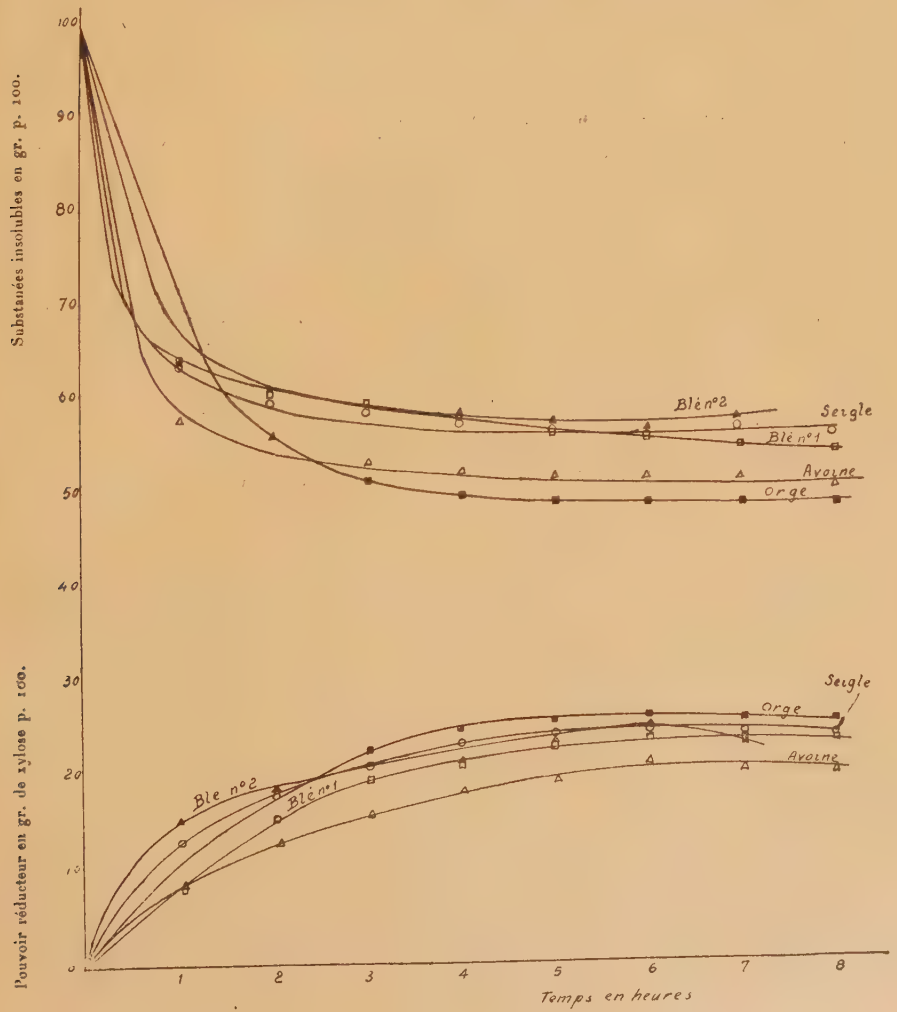

Fig. 3.

Nature des substances passées en solution au cours de l'hydrolyse acide. — Si les substances dissoutes au cours de cette opération étaient composées uniquement de glucides, les courbes représentant sur un même graphique la teneur en substance insoluble d'une part et le pouvoir réducteur d'autre part devraient se rencontrer ou être très voisines lorsque ce dernier est maximum. Il est loin d'en être ainsi. La distance qui les sépare est bien supérieure même à la valeur de l'extrait aqueux. C'est qu'il existe des substances de nature non glucidique qui se dissolvent sous l'action de l'acide; les acides volatils du bois, les dérivés méthyliques en sont un exemple. Il est vraisemblable d'autre part qu'une partie des substances incrustantes passe en solution.

Les glucides passés en solution au cours de l'hydrolyse acide sont constitués par des pentosanes et des hexosanes (la présence de méthylpentosannes dans les tissus lignifiés est plus que douteuse (Hagglund et Rosenquist (54) et en tout cas ceux qui l'admettent, pensent qu'il n'y en a qu'une très faible quantité). Nous avons cherché à nous rendre compte de la part qui revenait à ces deux classes d'hydrates de carbone.

Pour cela nous avons déterminé la teneur en pentosanes de la tige elle-même et du liquide d'hydrolyse d'autre part. Les résultats obtenus, rapportés à 100 gr de paille, sont réunis dans le tableau n° 9.

Tableau IX.

Nature des glucides facilement hydrolysables.

ESPÈCES UTILISÉES.	PENTOSANES TOTALES.	POUVOIR RÉDUCTEUR résultant de l'hydrolyse acide (en grammes de xylose p. 100).	PENTOSANES du LIQUIDE HYDROLYSÉ.
Blé	25,15	32,33	20,75
Avoine	25,00	28,61	20,58
Seigle	23,41	27,67	18,61

Des résultats trouvés on peut déduire la teneur approximative des hexosanes passés en solution au cours de l'hydrolyse acide. Mais pour cela il faut tenir compte du rendement en glucides réducteurs au cours de l'hydrolyse des pentosanes et d'autre part il ne faut pas oublier qu'une partie du pouvoir réducteur n'est pas dû à des glucides. C'est pourquoi nous avons préféré nous abstenir de faire ce calcul.

Par contre, nous avons été frappé par le fait qu'une partie des pentosanes ne passe pas en solution et doit être classée parmi les substances non facilement hydrolysables.

C'est pour vérifier cela et confirmer nos résultats précédents que, dans une autre série d'essais, nous avons déterminé d'une part la teneur en pentosanes totales des tiges étudiées et d'autre part la teneur en pentosanes des substances non hydrolysables en procédant au dosage de celles-ci sur le résidu restant après hydrolyse. Les résultats trouvés sont réunis dans le tableau n° 10. Ils sont rapportés à 100 gr de tissu sec.

Tableau X.

ESPÈCES UTILISÉES.	PENTOSANES TOTALES.	POUVOIR RÉDUCTEUR résultant de l'hydrolyse acide (en grammes de xylose p. 100).	PENTOSANES DES SUBSTANCES non hydrolysables.
Blé	24,15	32,33	4,06
Avoine	25,77	26,99	4,94
Avoine	25,00	28,61	6,75
Seigle	23,41	27,67	4,66

On peut déduire de ces résultats que le 1/5e des pentosanes totales environ résiste à l'hydrolyse acide. Il est vraisemblable que celles-ci doivent faire partie intégrante de la cellulose.

Traitement par la soude.

La technique suivie est la même que celle décrite pour l'hydrolyse acide. Une solution de soude à 2 p. 100 remplace celle de l'acide sulfurique.

Le temps de contact entre la solution sodique et le tissu lignifié à analyser varie avec la nature de celui-ci. Un travail analogue à celui réalisé pour l'hydrolyse acide nous a montré que 5 ou 6 heures d'ébullition étaient suffisantes pour obtenir un épuisement complet. C'est ce temps que nous avons toujours adopté et les résultats trouvés après 5 ou 6 heures ont été identiques.

Bertrand (43) signale que les substances dissoutes par la soude comprennent à la fois la gomme de bois et le lignol, de sorte qu'en retranchant de leur poids total celui des substances dissoutes par l'hydrolyse acide, on devrait pouvoir exprimer le chiffre obtenu en lignol. Mais, ajoute cet auteur, dans beaucoup de cas les substances dissoutes par l'hydrolyse acide sont plus abondantes que celles dissoutes par la soude; il est probable que dans ces cas la gomme de bois est toujours accompagnée d'une substance insoluble dans la soude mais saccharifiable par l'acide et assez abondante.

Pour les tiges des céréales, nous avons toujours constaté que les substances insolubles dans la soude s'y trouvaient en quantité nettement inférieure aux substances non hydrolysables par l'acide faible. Cependant, il est certain que la paille, contient des substances insolubles dans la soude et saccharifiables ainsi qu'il ressort des essais suivants :

2 gr. de tissu sont traités pendant 6 heures par 100 cm^3 de soude à 2 p. 100 de NaOH. Le résidu est pesé après lavage et séchage. Sur le liquide la gomme de bois est précipitée par l'alcool, lavée par centrifugation avec de l'alcool, de l'alcool contenant 5 p. 100 d'acide acétique, de l'alcool, de l'éther et enfin séchée sous vide et pesée.

Les liqueurs hydroalcooliques débarrassées de gomme de bois sont, après neutralisation, concentrées sous vide et hydrolysées par de l'acide sulfurique à l'ébulition. Quel que soit le temps pendant lequel dure l'hydrolyse, le pouvoir réducteur de ces liqueurs est sensiblement nul, ce qui prouve que tous les glucides extraits des tissus par la soude ont été précipités par l'alcool.

Sur le même échantillon, nous avons répété dans les mêmes conditions un épuisement par la soude, mais, après lavage à l'eau, le résidu est plongé dans une solution d'acide sulfurique à 2 p. 100 et porté à l'ébullition pendant 5 heures. La valeur du pouvoir réducteur est loin d'être négligeable, ainsi que le montrent les chiffres du tableau n° 11, où nous avons également fait figurer la teneur en pentosanes du tissu brut et des substances insolubles dans la soude (les résultats de ce tableau sont rapportés à 100 gr de tissu brut sec).

Des résultats obtenus il résulte également qu'une partie des pentosanes des tiges des céréales n'est pas extractible par la soude dans les conditions où nous opérons. La gomme de bois ne représente pas la totalité des pentosanes. C'est un point sur lequel il convenait d'attirer l'attention, car bien des auteurs laissent supposer une identité quasi complète entre ces deux déterminations. Une fraction importante des pentosanes ne passe pas en solution dans la soude. Peut-être faut-il considérer que l'épuisement n'est pas complet, mais Heuser et Haug (55) (56) (57) ont bien montré qu'il était impossible d'extraire par la soude la totalité des pentosanes contenues non seulement dans la paille, mais même dans la cellulose extraite de la paille par la méthode de Cross et Bevan. Le chiffre que donnent ces auteurs pour la teneur en pentosanes de la paille épuisée par la soude est de l'ordre de grandeur des résultats que nous avons trouvés.

Tableau XI.

	ESPÈCES UTILISÉES.			
	BLÉ.	AVOINE.	SEIGLE.	ORGE.
Substances insolublé dans la soude.....	49,97	46,02	51,25	53,60
Gomme de bois précipitée (cendres déduites).	17,92	19,09	18,45	17,91
Substance non hydrolysable du produit insoluble dans la soude.....	40,07	38,42	41,15	43,66
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide.....	6,55	4,88	5,94	6,76
Pentosanes totales.....	28,56	25,77	29,26	23,83
Pentosanes contenues dans les subtances insolubles dans la soude.....	9,92	7,55	8,44	7,09

Cellulose.

Cette substance est le constituant de beaucoup le plus important des tissus végétaux. Aussi donnerons-nous quelques indications générales à son sujet :

« Par l'expression de cellulose on ne désigne pas une substance unique parfaitement homogène mais plutôt un groupe de substances qui présentent entre elles des traits communs et aussi de notables différences et qui doivent être regardées non comme des combinaisons homogènes mais comme des mélanges de polymères analogues. Le classement d'une substance comme cellulose et l'établissement d'une formule de constitution affectée à la cellulose ne doit s'entendre qu'avec des restrictions correspondantes : le classement et la formule ne se rapportent qu'aux traits fondamentaux de la substance en laissant indéfinis les caractères particuliers aux différentes espèces de cellulose. » Meyer (58).

Ce qui vient d'être dit pourrait s'appliquer à d'autres constituants du bois, notamment xylane et mannane, et explique le nombre assez élevé de méthodes de dosage de la cellulose et la variété de composition des celluloses obtenues. Les auteurs qui ont proposé ces méthodes donnent souvent comme cellulose le résidu final de l'action des réactifs qu'ils utilisent pour débarrasser la matière première des substances qui accompagnent cette cellulose. Mais il ne semble pas qu'ils aient cherché à isoler un produit dont ils avaient défini auparavant la constitution. Le terme de cellulose vraie parfois employé ne correspond pas lui-même à une entité chimique. Pour une même espèce, la composition de la matière proposée comme cellulose varie avec la méthode de préparation.

Nous allons donner au préalable les caractères fondamentaux et les variations le plus habituellement rencontrées dans ce qu'on désigne sous le nom de cellulose.

Toutes les celluloses sont hydrolysées en glucose avec un rendement presque quantitatif par les acides forts. Ce fait, connu nous l'avons vu depuis Payen, ne donne aucune indication de la nature et du point d'attache des liaisons des restes de glucose entre eux. Mais les travaux de Willstatter et Zechmeister (59), de Franchimont (60) ont montré que le cellobiose était un intermédiaire entre la cellulose et le glucose. L'isolement du cellotriose et du cellotétrose par Bertrand et Benoist (61)[1] et par Willstatter et Zechmeister (63) ont confirmé ce fait. La cellulose est donc formée d'une chaîne d'anneaux de glucose liés entre eux par des liaisons du type cellobiose. L'examen des spectres aux rayons X apporte aussi un appui (Meyer et Mark (64).

Ce mode d'études permet d'assurer que les chaînes de cellulose contiennent au moins 200 restes de glucose et ont un poids moléculaire minimum de 30.000. Mais les mesures viscosimétriques, qui, elles aussi, ne donnent que des minima, fournissent des chiffres encore plus élevés et, pour la cellulose de coton Staudinger et Ritzenthaler (65), donnent la valeur 170.000.

Remarquons tout de suite que ces chiffres ne représentent qu'une moyenne et que l'on trouve réunies des chaînes longues avec des chaînes courtes. Les différentes celluloses peuvent différer entre elles par la valeur moyenne et par l'homogénéité des chaînes. L'homogénéité des chaînes, à laquelle on attribue une grande importance dans l'industrie de la cellulose, pourrait d'ailleurs être mesurée, d'après Dostal et Mark (66), par une détermination de la pression osmotique.

Le fait que la longueur des chaînes de la cellulose n'est pas homogène et qu'il existe des molécules de structure identique mais de dimensions différentes (polymolécularité de Staudinger) (67) montre déjà la difficulté qu'il y a à définir la cellulose. Où faut-il tracer la limite entre la cellulose et les glucosanes, dont certains, insolubles dans l'eau, ne se dissolvent que dans une solution de soude assez concentrée[2]? Bien mieux, il existe dans une même très longue chaîne d'anhydrides de glucose des groupements carboxyles qui se substituent aux groupements CH^2OH. Ces groupements carboxyles peuvent être libres ou estérifiés (Schmidt, Heckert, Jandebeur et Atterer (68). Leur nombre varie suivant l'origine et le *mode de prépa-*

---

(1) Bertrand et Labarre (62) ont également isolé à partir de la mannane un tétramannoholoside et un pentamannoholoside, ce qui contribue de la même façon à établir la constitution de ce corps.

(2) Les molécules à très courte chaîne sont solubles dans l'eau. Celles à chaîne plus longue se dissolvent dans la soude. Parmi celles-ci, certaines précipitent facilement par acidification, alors que d'autres restent encore en solution. Certaines molécules à chaîne très longue ne se dissolvent pas dans la soude assez concentrée (17,5 p. 100), d'où la distinction en α, β et γ celluloses sans qu'aucun de ces termes soit mieux défini que celui de cellulose ou d'hémicellulose.

ration de la cellulose. Les méthodes utilisées peuvent en effet en créer par oxydation, surtout en milieu alcalin (oxycellulose).

Les groupes carboxyles des celluloses naturelles peuvent être estérifiés par des groupements hydroxyles d'une chaîne voisine, d'où un mode de liaison entre deux ou même plusieurs chaînes, ce qui constitue un écart de plus au type idéal de la cellulose. Des groupes OH sont en effet fortement rebelles à la méthylation par le sulfate de méthyle, tandis qu'après traitement par la soude, la cellulose seméthyle complètement (Karrer et Escher) [69].

Ces fonctions hydroxyles peuvent d'ailleurs ne pas faire partie d'une chaîne cellobiosique mais d'une chaîne de xylane ou d'une autre hémicellulose, enfin on peut très bien concevoir, et le fait a été parfois soutenu, qu'il existe des liaisons entre les substances incrustantes et la cellulose (lignocellulose).

Cet exposé sommaire permet de comprendre que, suivant l'origine, suivant le but poursuivi, donc suivant la méthode utilisée, la composition de la substance appelée cellulose peut être différente.

D'autre part les méthodes de préparation, aussi bien industrielles que scientifiques, dépendent de la composition de la matière première. Un simple lessivage à la soude suivi d'un léger blanchiment aux hypochlorites débarrasse le coton des matières étrangères à la cellulose. Le bois et la paille, plus fortement incrustés, doivent subir un traitement bien plus énergique et certaines méthodes qui délignifient bien ces fibres et de façon relativement simple ont le défaut d'attaquer trop fortement la cellulose elle-même. Elles livrent un produit contenant une forte proportion de pentosanes bien différentes de la cellulose type.

Ceci peut ne pas être gênant du point de vue industriel, bien au contraire, car on obtient ainsi au laboratoire une image exacte de ce qui se passe dans l'usine, mais il faut bien se souvenir que, du point de vue scientifique, la valeur des résultats trouvés n'est que relative.

C'est pourquoi, en ce qui concerne la paille, nous avons comparé les résultats trouvés par différentes méthodes.

Sieber (70) classe les méthodes de dosage de la cellulose en cinq groupes, suivant le but poursuivi :

1^er^ groupe. — Où l'on cherche à obtenir la valeur de l'indigestible, méthodes basées sur des traitements alcalin et acide ménagés. En réalité, on n'obtient guère que la valeur des « fibres brutes ».

2^e^ groupe. — Dans lequel se place la méthode de Klason (71), qui donne la valeur du rendement maximum en pâte sulfitique. Ces résultats donnent d'excellents renseignements dans l'industrie papetière mais le produit obtenu s'éloigne considérablement de la cellulose type. On obtient plutôt les matières cellulosiques (Rohzellstoff).

3^e^ groupe. — Le type en serait la méthode de Jayme et Schorning (72) qui a pour but de déterminer la valeur en α celluloses c'est-à-dire le produit qui est insoluble dans la soude à 17,5 p. 100.

4^e^ groupe. — Les méthodes qui y sont réunies ont pour but la détermination de la cellulose vraie, c'est-à-dire de la cellulose pure que renferme la matière première. Ces méthodes sont les plus couramment employées. Parmi celles-ci se trouvent celles mises au point par les auteurs suivants : Bertrand, Kurschner et Hoffer, Cross et Bevan. En réalité, le but poursuivi n'est jamais atteint. Les produits obtenus contiennent une forte proportion d'autres oses que le glucose et nécessitent des

purifications ou une analyse pour pouvoir obtenir des résultats finaux. Encore n'est-on jamais certain d'obtenir des monomères homogènes. D'ailleurs son peut se demander jusqu'à quel point on doit considérer comme impureté les restes de pentosanes ou de mannanes que l'on trouve dans la cellulose.

5e groupe. — Dans ce groupe, Sieber classe les méthodes visant à isoler non pas la cellulose, mais la totalité des glucides du bois. Disons tout de suite qu'on y est parvenu dans certains cas et que ces méthodes paraissent être appelées à devenir les méthodes les plus souvent utilisées. Il est vraisemblable qu'elles permettront de mieux étudier la composition des glucides des membranes cellulaires.

Sans vouloir nier l'intérêt pratique des méthodes des trois premiers groupes dont l'existence correspond ou a correspondu à des besoins réels, nous les avons délibérément laissées de côté parce que le produit obtenu s'éloigne par trop de la composition type de la cellulose et surtout parce que ce ne sont pas les méthodes les plus employées. Au contraire, les méthodes du 4e groupe étant de beaucoup les plus utilisées, nous avons, avant d'entreprendre notre enquête, comparé les résultats qu'elles donnent sur différents échantillons de paille. Nous décrivons ci-dessous les techniques préconisées.

Méthode de G. Bertrand. — Faire bouillir 1 ou 2 grammes de tissu épuisé par les solvants neutres avec 50 ou 100 centimètres cubes de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 2 p. 100 durant quatre heures sous réfrigérant ascendant. Laisser refroidir, filtrer sur toile, laver avec de l'eau chaude jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

Introduire le résidu dans une fiole conique bouchée à l'émeri avec 200 centimètres cubes d'eau saturée de brome. Laisser vingt-quatre heures à l'obscurité en agitant de temps en temps. Décanter le liquide au-dessus d'une essoreuse garnie d'une toile et laver avec de l'eau distillée. Remplacer l'eau de brome par de l'eau ammoniacale à 1 p. 100. Le dérivé lignobromé se dissout et le liquide se colore en jaune brun. Laisser en contact au moins huit heures en agitant de temps en temps. Filtrer, laver le résidu à l'eau.

Ce traitement à l'eau de brome et à l'eau ammoniacale doit être renouvelé jusqu'à ce que la solution ammoniacale ne se colore plus. La cellulose obtenue est parfaitement blanche.

Cette méthode donne des résultats très constants. Elle est générale et peut être appliquée à toutes les classes de végétaux.

Méthode de Kurschner et Hoffer. — Elle est basée sur la transformation de la lignine en nitrolignine soluble dans l'alcool.

4 à 5 grammes de matière sont introduits dans une fiole conique reliée par un rodage à un réfrigérant ascendant. Verser un mélange préparé extemporanément contenant exactement 100 parties d'alcool à 95 et 25 parties d'acide azotique fumant à raison de 25 centimètres cubes de mélange par gramme de matière. Placer l'appareil à l'obscurité et chauffer au bain-marie jusqu'à ce que le liquide entre en ébullition, que l'on maintient soixante minutes environ à partir de son début. Il faut éviter toute surchauffe et veiller au bon fonctionnement du réfrigérant pour éviter la variation de la composition du liquide.

Lorsque ce temps est écoulé, enlever le flacon du bain-marie, décanter le liquide sur un filtre en verre taré et essorer. Effectuer un deuxième traitement identique au premier, puis laver le résidu avec de l'eau chaude pour éliminer la plus grande partie de l'acide, en laissant l'échantillon en contact avec l'eau pendant un temps

assez long pour assurer la diffusion. Porter le résidu pendant trente minutes dans 150 centimètres cubes d'eau dans un bain-marie bouillant sous réfrigérant ascendant. La liqueur obtenue doit être neutre. Filtrer sur le filtre en verre déjà utilisé. Sécher, peser.

Les produits obtenus par ce procédé sont colorés en jaune. Les résultats trouvés ne sont pas toujours concordants. Le nombre de traitements par l'alcool nitrique que doit subir la substance n'est pas très bien précisé. Sieber indique en effet qu'il est nécessaire de faire une troisième cuisson dans l'alcool nitrique pour des matières premières difficiles à désagréger ou fortement lignifiées, mais ne spécifie pas quelles sont ces matières.

Méthode de Cross et Bevan. — Cette méthode est basée sur le fait que, dans les tissus bien divisés, la lignine est tellement dégradée par le chlore qu'elle se laisse extraire par des solutions alcalines faibles comme les solutions de sulfite de sodium. La méthode originelle a subi de nombreuses modifications. La technique que nous avons utilisée dérive de celle mise au point par Sieber et Walter (70).

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure n° 4. Il se compose d'un générateur de chlore relié par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies et d'un flacon laveur à une chambre de chloruration. Celle-ci est constituée par un filtre en verre fritté n° 2 fixé sur un flacon à tubulure latérale permettant de produire une aspiration. Le chlore peut être, par le jeu du robinet à trois voies, envoyé dans la chambre à chloruration ou dans une solution absorbante (soude à 30 p. 100). Le filtre est entouré d'une chambre à réfrigération.

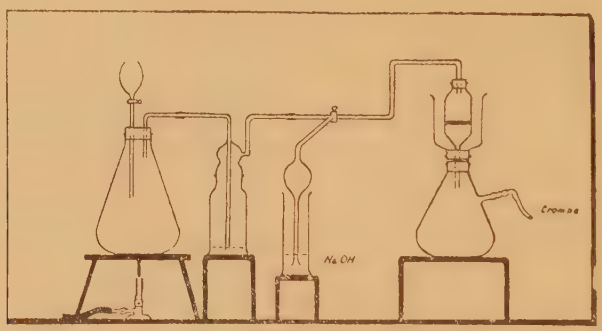

Fig. 4.

Peser dans le filtre le tissu finement divisé et épuisé par les solvants neutres. Le recouvrir d'eau chaude, essorer fortement pour qu'il reste une matière très humide répartie en couches régulières. Introduire de l'eau glacée dans la chambre à réfrigération et faire passer un courant de chlore pendant trois minutes. Au bout de ce temps, aspirer à la trompe l'excès de chlore et laver la matière avec une solution à 1 p. 100 d'acide sulfureux dans l'eau. Essorer. Verser dans le filtre une solution chaude de sulfite de sodium à 3 p. 100. Brasser avec un agitateur, laisser agir la solution pendant quatre à cinq minutes et essorer. Répéter les lavages avec la solution de sulfite jusqu'à ce que le liquide s'écoule incolore. A ce moment, effectuer des lavages à l'eau chaude pour éliminer le sulfite, puis, quand ce but est atteint, essorer fortement.

Recommencer plusieurs fois le traitement précédent jusqu'à ce que la solution de sulfite ne se colore plus et que la matière ne soit plus teintée qu'en rose pâle.

Lorsque toute trace de sulfite est éliminée, laver à l'alcool puis à l'éther et sécher sous vide.

Cette méthode, qui est très ancienne, donne des résultats assez constants, mais elle est longue et il est nécessaire, par un essai préliminaire, d'acquérir une idée sur le nombre de chlorurations nécessaires. Nous avons trouvé qu'il était de 6 pour la paille. A noter que Heuser et Haug remplacent pour les lavages la solution de sulfite par une solution de soude à 1 p. 100. Dans ces conditions, il n'est pas douteux que la composition du produit obtenu doit être différente.

Des résultats trouvés en appliquant ces trois méthodes à deux échantillons de paille et en déterminant la composition de ceux-ci, nous nous bornerons à déduire qu'aussi bien le rendement que la composition de la matière obtenue diffèrent considérablement suivant la technique utilisée (voir tableau n° 12). Ce fait illustre magnifiquement l'affirmation de Hawley et Wise :

Tableau XII.

Quantités obtenues et composition des celluloses préparées suivant différentes méthodes.

Espèce étudiée	BLÉ.				BLÉ.			
		CELLULOSE SUIVANT.				CELLULOSE SUIVANT.		
	TIGES épuisées par l'alcool et le benzène.	Kurschner et Hofer.	Bertrand.	Cross et Bevan.	TIGES épuisées par l'alcool et le benzène.	Kurschner et Hofer.	Bertrand.	Cross et Bevan.
Quantité obtenue	92,75	58,21	47,57	60,77	97,72	50,88	42,49	60,18
Cendres	2,72	0,40	0,71	0,64	3,05	0,02	0,00	1,43
Substances non hydrolysables par l'acide faible	66,30	77,85	82,53	68,25	77,16	85,75	83.15	67,71
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	27,52	16,78	15,95	30,76	21,95	11,17	15,45	29,18
Pentosanes	24,88	18,40	23,62	33,89	23,92	14,78	22,69	26,43
Lignine	22,93	4,20	0,41	1,51	19,18	0,74	0,00	2,50
Groupements méthoxyles	4,46	1,35	0,38	1,85	4,50	2,20	0,43	0,95
Acide acétique	4,05	0,75	0,00	3,76	2,25	0,44	0,00	0,72

« Les résultats obtenus par une certaine méthode d'analyse immédiate ne devraient pas être considérés comme comparables à ceux donnés par une autre méthode. »

Obtention des substances squelettes et de l'holocellulose.

En raison de l'importance que tendent à prendre les méthodes du 5e groupe, ayant pour but l'isolement des glucides totaux du bois, et par suite de leur intérêt scientifique et pratique, nous ne saurions nous dispenser d'en faire une revue rapide.

Méthode Schmidt. — Les premières recherches visant à l'élimination spécifique de la lignine sont dues à Schmidt et ses collaborateurs, qui en ont fait l'objet d'un grand nombre de publications. Dans les principales, Schmidt (73), Schmidt, Yuang

Chi Tang et Jandebeur (74) (75) et Schmidt (76), Schmidt et Atterer (77), Schmidt, Meinel, Nevros et Jandebeur (78) (79) ont montré qu'une solution aqueuse diluée (0,25 p. 100) de bioxyde de chlore altère la lignine en donnant des produits solubles dans une solution de sulfite de soude et laisse la majeure partie des glucides inaltérés [1], d'où un moyen d'obtenir ces glucides. Une petite fraction de glucides passe cependant en solution. En somme, ceci revient à une préparation de la cellulose suivant la technique vue plus haut mais dans laquelle l'agent de l'oxydation : le chlore, serait remplacé par du bioxyde de chlore, qui agirait plus spécifiquement sur la lignine. Les auteurs ont ensuite perfectionné leur procédé en opérant en une seule phase. Au lieu de solubiliser les produits d'oxydation de la lignine dans une solution de sulfite de soude, ils effectuent cette dissolution dans la solution de bioxyde de chlore elle-même, en la tamponnant par une solution de pyridine.

Ils désignent la partie glucidique du bois ainsi obtenue sous le nom de substance squelette. Ils démontrent alors que c'est la partie « galactosidique du bois » (arabanes et galactosanes) qui passe en solution avec des dérivés de la lignine. Ils admettent que cette partie se trouve dans les membranes à l'état colloïdal. Constatant ensuite la présence de groupements carboxyles dans les substances squelettes, ils pensent que celles-ci forment un tout dans lequel les différents polyholosides sont réunis à l'état d'ester.

Enfin, étudiant l'action de la soude sur les substances squelettes du hêtre rouge (*Fagus sylvatica*) ils croient montrer que celles-ci se composent d'une partie soluble dans la soude à 0,2 p. 100 et existant en petite quantité : la xylane facilement soluble tandis que la plus grande quantité de substance est formée de deux fractions une insoluble dans la soude à 5 p. 100 : la cellulose, l'autre soluble dans la soude à 5 p. 100 : la xylane difficilement soluble. La combinaison « xylane difficilement soluble-cellulose » se ferait suivant une relation stoéchiométrique indépendante de l'âge du bois et du lieu où a été fait le prélèvement. Cette combinaison serait acétylée. Il y aurait pour une molécule de xylane difficilement soluble 3 molécules de cellulose et 3 groupements CH_3CO. La formule de la majeure partie des substances squelettes serait

$$[(C_5H_{18}O_4) - (C_6H_{10}O_5)3 - CH_3CO)]\ 32n.$$

Ainsi donc la majeure partie du bois de hêtre serait constituée par un composé défini [1]. Ce fait a été confirmé, toujours pour le bois de hêtre, par Runkel et Lange (80) qui emploient une méthode différente. Voss, Bauer et Pfirschke (81) retrouvent cette relation dans le cas des noyaux de prunes ou de cerises et des coques de noix, tout en faisant remarquer que dans le cas des noyaux de prunes allemandes si l'on trouve bien relation stoechiométrique entre la teneur en cellulose et la teneur en xylane difficilement soluble on ne trouve que deux molécules de cellulose pour une de xylane. Par contre Voss et Melhorn (82) opérant sur le bois des arbres ayant fourni le fruit (pruniers, cerisiers ou noyers) ne trouvent pas de relations entre la xylane et la cellulose [2]. Palejew (83) retrouve le même rapport que Schmidt

---

[1] Meyer conteste ce fait, tout en reconnaisant que la méthode de Schmidt est une excellente méthode.

[1] Dans ce cas, les propriétés de la cellulose seraient différentes.

[2] Ce fait est déjà en contradiction avec les affirmations de l'école de Schmidt, qui écrit : « Nous considérons donc le rapport 3 ($C^6H^{10}O^5$) : 1 ($C^5H^7O^4$-CO-CH^3) entre ces deux constituants des squelettes comme une caractéristique générale et invariable des feuillus. C. E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur et W. Simson, Cellulosechemie, 1932, XIII-129.

entre la xylane difficilement soluble et la cellulose du seigle. Cet auteur opérait sur les glucides totaux de la paille obtenus soit par la méthode de Runkel et Lange soit par celle de Ritter et Kurth que nous résumerons plus loin.

C'est pourquoi nous avons cherché à vérifier ces faits et à voir si nous ne retrouverions pas pour les tiges des céréales étudiées les relations données par Schmidt. Si ces essais étaient confirmés nous connaîtrions la constitution de la majeure partie des tiges des céréales. 60 à 80 p. 100 de celles-ci seraient donc constitués par une substance chimiquement définie.

Nous avons tout d'abord déterminé le temps minimum nécessaire pour obtenir une délignification totale par contact entre la solution de bioxyde de chlore et la paille épuisée par les solvants neutres. Nous avons ensuite préparé une certaine quantité (20 gr. environ) de substances squelettes de tiges de blé, de seigle et d'orge. Sur le produit obtenu nous avons étudié l'action de la soude à différentes concentrations en suivant *strictement* la technique de Schmidt. Nous ne décrirons pas le détail des recherches parce qu'en aucun cas nous n'avons trouvé le rapport stoéchiométrique donné par cet auteur entre la xylane difficilement soluble et la cellulose. Les rapports $\frac{\text{molécule de cellulose}}{\text{molécule de xylane}}$ ont été trouvés respectivement de 3,86 — 2,65 et 3,91 pour les tiges d'orge, de seigle et de blé.

Quoi qu'il en soit il faut reconnaître à Schmidt le mérite d'avoir mis au point une technique permettant d'éliminer de façon presque spécifique la lignine sans altérer les glucides totaux.

Technique de Ritter et Kurth (84). — Mais la technique de Schmidt est de longue durée et entraîne ainsi que nous l'avons vu plus haut la solubilisation d'une partie des glucides du bois. Ritter et Kurth ont proposé une technique qu'ils modifièrent légèrement par la suite (85) et qui a pour but l'élimination complète de la lignine en conservant la totalité des hydrates de carbone du bois. Le résidu obtenu a été appelé *holocellulose.*

Le tissu lignifié, débarrassé de substances extractives par un traitement par l'alcool-benzène, est humidifié et soumis à l'action du chlore pendant quatre minutes. Il est alors épuisé dans un Soxhlet par un mélange d'alcool et de pyridine qui entraîne les produits de dégradation de la lignine. Un certain nombre de traitements ainsi conduits sont nécessaires et d'après les auteurs la lignine est totalement éliminée.

Nous n'avons pu obtenir un tel résultat dans le cas des tiges des céréales, non seulement le produit obtenu conservait une coloration brun noirâtre que des épuisements prolongés et répétés à l'alcool-pyridine n'arrivaient pas à dissoudre mais encore, même après six traitements, il contenait des quantités non négligeables de lignine.

Technique de Van Beckum et Ritter. — Par contre nous avons obtenu un très beau produit en remplaçant le solvant précédent par une solution alcoolique de monoéthanolamine suivant la technique de Van Beckum et Ritter (86).

Peser exactement 2 grammes de tissu, finement divisé et épuisé par l'eau, l'alcool et l'éther et séché à l'air, les placer dans le petit entonnoir à plaque en verre fritté de l'appareil utilisé pour le dosage de la cellulose par la méthode de Cross et Bevan. Les imprégner par de l'eau bouillante et essorer à fond. Faire alors passer un courant de chlore sous légère aspiration pendant trois minutes puis brasser rapidement la masse avec une spatule de nickel. Faire passer à nouveau le courant de chlore pendant cinq minutes, recouvrir le produit d'alcool à 95°. Essorer après une minute de contact. Après avoir arrêté le vide recouvrir la matière d'une solution chaude de monoéthanolamine à 3 p. 100 dans l'alcool à 95°. Laisser en contact deux minutes

en brassant avec la spatule. Essorer. Faire un nouveau traitement avec ce mélange puis laver à l'alcool à 95° et finalement à l'eau (deux fois). Éviter très soigneusement tout contact entre la solution de monoéthanolamine et l'eau.

Enlever l'excès d'humidité par essorage et répéter les traitements (chlorage et lavages) jusqu'à ce que le produit paraisse blanc après action du chlore et ne se colore plus quand on ajoute le solvant chaud. Cinq traitements sont en général suffisants dans le cas de la paille. La durée de l'opération est de trois à quatre heures.

Le contenu du filtre est en fin de compte lavé à l'alcool puis à l'éther, séché sous vide et pesé.

Les résultats obtenus par cette technique sont très constants (variations entre deux dosages de quelques dixièmes p. 100).

Les résultats rapportés dans le tableau n° 13 montrent bien la bonne marche de a technique dans le cas de la paille.

Tableau XIII.

Dosage de l'holocellulose suivant la technique de Van Beckum *et* Ritter.

	ESPÈCES UTILISÉES.		
	AVOINE.	BLÉ.	ORGE.
Poids p. 100 de l'holocellulose obtenu.....	82,72	86,80	81,31
Teneur en lignine de l'holocellulose.....	0,73	0,83	0,32
Teneur en lignine de la matière première.....	16,81	13,61	17,40
Somme holocellulose + lignine de la matière première...	99,53	100,41	98,71

Technique utilisant le chlorite de soude. — Une technique beaucoup plus simple que les précédentes est basée sur l'emploi de chlorite de sodium ClO^2Na. Rappelons que ce corps a été identifié par Millon (87). Il a fait en Italie et en Amérique l'objet d'importantes études. Taylor, Withe, Vincent, Cunningham ont publié récemment sur lui une importante monographie. Actuellement il semble attirer fortement l'attention des industriels comme agent de blanchiment en papeterie et dans l'industrie des textiles (89).

Bénéficiant du fait que ce produit venait d'être préparé industriellement en France sous forme hydratée ClO^2Na, $3\ H^2O$ nous l'avons utilisé pour préparer l'holocellulose des tissus lignifiés, voici la technique à laquelle nous nous sommes arrêté après bien des tâtonnements.

Dans une fiole conique de 1.500 centimètres cubes, introduire 2 gr. 50, de paille (épuisée par l'eau, l'alcool, l'éther et séchée à l'air), ajouter 300 centimètres cubes d'eau. Laisser en contact pendant une heure au moins pour permettre l'imbibition, ajouter alors 700 centimètres cubes d'eau dans laquelle ont été dissous 8 grammes de chlorite de sodium trihydraté et 54,3 centimètres cubes d'acide sulfurique N/10. Porter pendant deux heures le flacon dans un bain-marie bouillant en agitant sans arrêt (agitateur mécanique). Filtrer, laver le tissu ainsi traité avec au moins 4 à 5 litres d'eau en laissant chaque fois suffisamment en contact pour permettre la diffusion. Essorer, laver enfin à l'alcool puis à l'éther, sécher sous vide phosphorique et peser.

Cette technique très simple nous a donné des résultats très satisfaisants ainsi que le montre le tableau n° 14.

TABLEAU XIV.

Obtention de l'holocellulose au moyen du chlorite de sodium.

	ESPÈCES UTILISÉES.			
	BLÉ.	BLÉ.	AVOINE.	ORGE.
Poids p. 100 de l'holocellulose	83,00	84,72	84,20	80,60
Teneur en lignine de l'holocellulose	Traces.	1,2	0,9	1,7
Teneur en lignine de la matière première	16,86	17,33	15,94	17,40
Somme holocellulose + lignine de la matière première	99,86	102,05	100,14	98,00

Notons enfin que nous avons obtenu également de bons résultats dans le cas de quelques bois feuillus (frênes, peupliers, hêtres). Par contre dans le cas du bois tendre utilisé pour nos essais (épicéas) nous avons trouvé souvent une teneur assez élevée en lignine de l'holocellulose obtenue (jusqu'à 4 p. 100) mais au cours d'un essai où nous avons prolongé pendant cinq heures l'action de la solution de chlorite, la teneur en lignine qui était initialement de 28,58 p. 100 est tombée à 0,4 p. 100. Malheureusement les circonstances ne nous ont pas permis de poursuivre ces recherches.

LIGNINE.

La lignine [mot qui d'après DUPONT (90) a été créé par LUNGE (91)] est sûrement de tous les constituants du bois le moins bien défini. Il semble que la lignine ne présente pas une formule élémentaire constante. Cependant on peut penser qu'elle constitue la partie non glucidique du bois et celle-ci se dissolvant en s'hydrolysant dans les acides concentrés, le résidu insoluble restant après traitement est considéré comme étant de la lignine. Ces acides sont l'acide chlorhydrique (D = 1,21) [92] ou l'acide sulfurique (93) ou enfin l'acide fluorhydrique (94). Ces trois acides ont été proposés pour le dosage de la lignine.

Certains auteurs se basant sur la solubilité de la lignine dans les phénols, ou les alcalis, emploient ces agents pour son extraction. Enfin on se contente quelquefois pour estimer la teneur en lignine d'un tissu de déterminer son indice de méthoxyle.

La méthode la plus commode et aussi la plus utilisée étant celle de KLASON (93) c'est elle que nous avons choisie pour déterminer la teneur en lignine des échantillons de paille que nous avons examinés.

Introduire 0 gr. 50 à 1 gramme de matière dans un gobelet de 150 centimètres cubes avec 50 centimètres cubes d'acide sulfurique titrant 57,8 p. 100 de SO^4H^2 en poids ajoutés par petites fractions surtout au début en broyant la substance avec un agitateur à gros bout. Placer ensuite le récipient sous vide et laisser rentrer l'air au bout de 5 minutes. Abandonner 30 minutes au repos. Ajouter au bout de ce temps en agitant et en refroidissant 50 centimètres cubes d'acide sulfurique à 97,6 p. 100 de SO^4H^2 en poids. Laisser en contact 24 heures en agitant de temps

en temps. Verser alors le contenu du gobelet dans un vase de 1 litre contenant 400 centimètres cubes d'eau distillée. Laver le premier récipient avec 500 centimètres cubes d'eau et porter la solution d'acide dilué à l'ébullition pendant 10 minutes. Laisser refroidir. Filtrer sous vide sur une essoreuse renfermant un double filtre sans cendres. Laver le résidu avec de l'eau distillée chaude jusqu'à neutralité. Sécher à 100°. Peser, calciner et déduire le poids des cendres.

Cette technique donne des résultats très reproductibles.

PENTOSANES.

Les méthodes de dosage des pentosanes ont fait l'objet de tant de recherches et sont si nombreuses que ce fait seul suffit à prouver qu'aucune n'est satisfaisante. Toutes sont d'ailleurs basées sur la transformation des pentosanes en furfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition. La teneur en furfurol du distillat provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur les pentosanes est ensuite déterminée de diverses façons.

1° Gravimétriquement après précipitation par la phénylhydrazine, la dinitrophénylhydrazine, l'acide barbiturique, thiobarbiturique, la phloroglucine, etc...

2° Volumétriquement par réduction de la liqueur de Fahling par l'hydroxylamine par bromatobromométrie, par le bisulfite de soude;

3° Colorimétriquement au moyen d'une solution d'acétate d'aniline.

Rien que pour ce point de technique nous avons trouvé un si grand nombre de publications que nous avons renoncé à citer leurs auteurs. D'ailleurs le point faible du dosage des pentosanes ne consiste pas dans l'évaluation du furfurol mais dans sa formation.

L'obtention du furfurol n'est pas spécifique de cette classe de glucides. Schorger et Smith (95) ont en effet montré qu'une galactane du mélèze fournissait des quantités importantes de furfurol alors que la matière première ne contenait pas de pentosanes. Tottingham et Gerhardt (96) ont constaté également que certains hydrates de carbone fermentescibles du bois qui de toute évidence n'étaient pas des pentosanes constituaient les précurseurs d'une partie du furfurol. Il est bien évident aussi que les acides uroniques (et par suite les pectines qui fournissent des acides uroniques par hydrolyse) se décarboxylant facilement laissent dégager du furfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Enfin signalons que les méthyl-pentosanes donnent par ce traitement du méthylfurfurol qui réagit également avec les réactifs du furfurol. La séparation des deux nous a paru problématique.

Néanmoins on peut admettre que ce sont les pentosanes qui dans le bois et dans les pailles constituent la très grande majorité des substances dosées par la technique que nous allons décrire [1].

Introduire dans le ballon de l'appareil distillatoire représenté sur la figure n° 5, une prise d'essai contenant de 0,06 à 0,15 g de pentosane et 100 centimètres cubes d'acide chlorhydrique à 12,5 p. 100 d'HCl. Placer le ballon sur une plaque d'amiante percée d'un trou de 6 cm. 5, de diamètre et chauffer de façon à distiller 30 centimètres cubes en 10 minutes. Après distillation de 30 centimètres cubes introduire par le tube entonnoir 30 centimètres cubes de la solution d'acide chlo-

[1] Nous avons adopté cette technique en raison du fait qu'elle est la plus utilisée et parce qu'il nous a été possible d'obtenir assez aisément les réactifs que son emploi exige.

rhydrique. Recommencer jusqu'à ce qu'une goutte de distillat ne colore plus le papier fraîchement imprégné d'acétate d'aniline. (Pour la paille ce résultat est atteint lorsqu'il a été distillé 240 à 300 cm³).

Réunir les liqueurs distillées dans une fiole conique bouchant à l'émeri et portant une marque à 400 centimètres cubes. Ajouter 0 gr. 30, de phloroglucine dissoute dans 30 centimères cubesde solution chlorhydrique. Compléter le volume du liquide à 400 centimètres cubes. Laisser en repos une nuit.

Filtrer le précipité sur creuset de Gooch garni d'amiante lavée à l'acide chlorhydrique et calcinée. Laver le précipité avec 150 centimètres cubes d'eau, le sécher à l'étuve à 100° en maintenant le creuset coûché. Peser.

Du poids du furfurolphloroglucide trouvé déduire au moyen des tables de Krober la quantité de pentosanes contenue dans la prise d'essai. Cette quantité est exprimée en xylane.

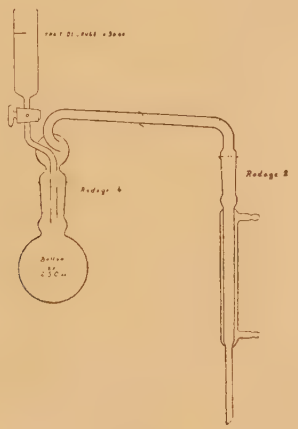

Fig. 5.

COMPOSITION IMMÉDIATE DES TIGES DES CÉRÉALES.

Nous avons rassemblé dans les tableaux n°s 15 à 21 les résultats des analyses de tiges examinées. Nous avons réuni dans chaque tableau celles provenant d'une même espèce et ayant même origine. Les plantes examinées proviennent en effet soit de la ferme école de Grignon, soit de cultures situées dans le sud du département de la Seine-et-Oise, soit enfin de l'École nationale d'Agriculture de Montpellier. Les espèces utilisées sont le blé *Triticum sativum* Lam, l'avoine : *Avena sativa* L., le seigle : *Secale cereale* L., et l'orge : *Hordeum vulgare* L. Dans tous les cas nous nous sommes efforcé de connaître exactement le nom de la variété ; lorsque ceci n'a pas été possible nous ne l'avons pas indiqué.

Dans le tableau n° 22, nous avons récapitulé les résultats trouvés. Nous y indiquons les limites des variations constatées pour chaque espèce d'abord, pour toutes les tiges ensuite. Puis nous avons indiqué chaque fois les moyennes. Ceci nous permettra de comparer nos résultats avec ceux trouvés au Laboratoire de G. Bertrand (43) pour lesquels nous avons établi un même tableau analogue (tableau n° 22 *bis*). Enfin dans le tableau n° 23 nous avons indiqué les résultats des analyses de feuilles et de nœuds en indiquant pour chaque analyse la référence permettant de se rapporter à celle de la tige de la même plante.

ANALYSE IMMÉDIATE.

(Résultats en grammes rapportés à 100 grammes de matière sèche.)

BLÉS.

Tableau XV.

1° *Blés de Grignon.*

NOM DE LA VARIÉTÉ	BEAUCERON.	PICARDIE.	BERSÉE.	GRIGNON.	CHANTECLER.	AUCHY.
Eau	10,80	10,60	10,80	12,45	11,55	11,77
Centres totales	2,37	2,44	2,52	2,90	2,29	2,50
Extrait aqueux	7,27	6,30	6,44	5,83	5,93	6,35
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	0,44	0,61	0,70	1,08	0,98	0,71
Extrait alcoolique	3,24	3,44	3,77	2,85	2,61	3,02
Extrait éthéré	0,56	0,75	0,77	0,13	0,13	0,63
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	88,81	89,51	88,87	91,54	91,58	90,06
Membranes cellulaires	86,66	87,07	86,50	88,29	89,04	87,50
Azote total	0,275	0,245	0,260	0,235	0,289	0,310
Substances non hydrolysables par l'acide faible	60,48	60,78	63,32	61,67	60,34	63,16
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	29,68	28,69	27,69	28,56	26,19	30,50
Substances insolubles dans la soude	54,31	54,05	53,31	51,41	50,19	52,82
Cellulose	47,90	48,34	48,27	46,74	45,77	48,25
Lignine sulfurique	16,4	17,9	20,43	20,88	22,49	23,01
Pentosanes	28,56	26,66	24,30	27,87	22,61	27,37
Acides entraînables	4,86	3,99	4,46	3,65	3,84	3,76

Tableau XVI.

2° *Blés du sud de Seine-et-Oise.*

NOM DE LA VARIÉTÉ.	HATIF DE WATINE. (1)	HATIF DE WATINE. (2)	HATIF DE WATINE. (3)	BORDEAUX ROUGE.	VILMORIN.			GARNETT.	« X »
					20	23	27		
Eau	10,45	11,90	11,25	14,18	11,95	12,30	11,00	12,20	11,10
Cendres totales	2,60	2,33	2,40	2,35	2,92	2,58	2,29	5,35	1,10
Extrait aqueux	5,99	9,90	9,85	9,45	7,45	9,50	9,40	10,95	8,65
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	0,35	2,10	2,48	1,50	1,70	1,70	2,85	2,45	1,18
Extrait alcoolique	3,39	3,53	2,42	2,90	2,80	2,78	3,95	3,67	2,59
Extrait éthéré	0,76	0,80	0,34	0,65	0,60	0,63	0,79	0,86	0,46
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	89,74	85,70	87,38	86,88	89,14	87,85	86,01	84,58	88,29
Membranes cellulaires	87,26	83,44	84,99	84,65	86,23	84,51	83,57	79,17	87,30
Azote total	0,170	0,338	0,340	0,346	0,337	0,325	0,373	0,350	0,350
Substances non hydrolysables par l'acide faible	61,93	65,85	65,85	66,70	64,18	65,99	62,55	64,86	//
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	27,42	21,34	20,92	23,20	24,74	20,90	24,80	20,77	//
Substances insolubles dans la soude	53,16	53,02	49,9	50,00	53,61	51,30	51,63	50,80	53,71
Cellulose	48,72	45,93	45,42	44,00	45,75	45,81	45,12	44,14	47,11
Lignine sulfurique	20,23	21,55	19,13	23,75	21,50	20,22	18,65	21,52	20,84
Pentosanes	25,77	27,54	25,90	24,81	22,73	29,22	26,45	25,92	28,31
Acides entraînables	3,89	4,38	4,20	3,87	4,30	5,00	4,51	3,62	3,76

Tableau XVII.

3° *Blés de Montpellier.*

NOM DE LA VARIÉTÉ.	JADE.	FLORENCE AURORE.	BLÉ DES DÔMES.	VILMORIN 27.
Eau	11,80	11,22	11,00	11,47
Cendres totales	2,44	1,56	1,68	"
Extrait aqueux	9,60	9,24	11,61	8,75
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	1,51	1,77	4,32	2,41
Extrait acoolique	2,74	2,86	3,77	3,02
Extrait éthéré	0,63	0,76	1,53	0,84
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	87,04	87,02	83,32	87,63
Membranes cellulaires	84,59	85,58	81,41	87,39
Azote total	0,300	0,139	0,150	0,202
Substances non hydrolysables par l'acide faible	62,71	65,07	63,44	64,12
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	29,70	19,89	16,53	25,86
Substances insolubles dans la soude	51,13	56,28	55,32	53,56
Cellulose	46,27	51,96	47,48	47,12
Lignine sulfurique	21,93	16,49	16,11	16,31
Pentosanes	24,80	25,47	26,23	23,24
Acides entraînables	3,67	3,39	3,86	3,87

AVOINES.

Tableau XVIII.

1° *Avoines de Grignon.*

NOM DE LA VARIÉTÉ ET NATURE DU TERRAIN.	AIGLE ARGILO-CALCAIRE.	AIGLE LIMON.	VICTOIRE LIMON.	GRIGNONNAISE ARGILO-CALCAIRE.
Eau	14,70	13,05	14,78	13,57
Cendres totales	7,01	6,69	5,75	4,33
Extrait aqueux	10,82	10,71	13,92	10,23
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	0,83	0,81	0,27	1,64
Extrait alcoolique,	3,80	3,26	3,94	3,23
Extrait éthéré	0,21	0,28	0,65	0,49
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	84,88	84,32	82,30	85,33
Membranes cellulaires	78,16	79,06	75,74	81,72
Azote total	0,216	0,246	0,363	0,220
Subtances non hydrolysables par l'acide faible	56,21	56,67	59,61	62,61
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	25,78	24,70	26,72	25,63
Substances insolubles dans la soude	48,61	47,85	46,33	50,19
Cellulose	43,29	42,84	42,47	45,77
Lignine sulfurique	16,61	17,81	22,57	23,21
Pentosanes	25,42	25,28	25,77	27,37
Acides entraînables	2,94	2,86	2,94	3,07

Tableau XIX.

2° *Avoines du sud de Seine-et-Oise.*

NOM DE LA VARIÉTÉ.	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.	N° 5.
Eau	11,70	10,40	9,67	11,15	11,55
Cendres totales	7,57	3,51	6,07	4,33	3,72
Extrait aqueux	12,04	18,75	11,20	12.40	13,00
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	0,71	1,22	1,22	1,56	1,00
Extrait alcoolique	3,80	3,55	4,52	2,32	3,00
Extrait éthéré	0,63	0,80	0,75	0,97	0,84
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	82,60	77,01	83,31	84,22	83,72
Membranes cellulaires	75,96	73,39	77,46	79,98	79,44
Azote total	0,230	0,394	0,347	0,322	0,284
Substances non hydrolysables par l'acide faible	57,40	54,44	58,68	56,89	71,10
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	26,09	26,08	27,20	26,25	27,65
Substances insolubles dans la soude	47,68	49,72	51,85	52,54	65,71
Cellulose	43,61	36,70	44,10	47,00	47,00
Lignine sulfurique	17,67	22,42	21,55	22,83	22,31
Pentosanes	24,61	21,31	29,62	28,93	29,15
Acides entrainables	2,77	3,02	1,18	1,00	1,22

Tableau XX.

Seigles.

NOM DE LA VARIÉTÉ.	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Eau	13,00	8,85	8,50	8,35
Cendres totales	3,07	1,97	4,70	3,10
Extrait aqueux	9,25	6,15	8,05	7,20
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	0,90	0,98	1,65	0,81
Extrait alcoolique	2,28	2,52	2,17	1,96
Extrait éthéré	0,63	0,109	0,05	0,05
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	87,32	91,16	89,70	90,65
Membranes cellulaires	84,77	89,23	85,03	87,69
Azote total	0,220	0,205	0,274	0,228
Substances non hydrolysables par l'acide faible	62,58	60,70	59,71	60,22
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	23,71	27,67	29,48	29,03
Substances insolubles dans la soude	54,66	57,54	54,15	55,61
Cellulose	50,21	49,60	46,3	50,3
Lignine sulfurique	15,53	25,00	22,84	25,72
Pentosanes	24,09	23,41	29,26	23,83
Acides entrainables	3,21	3,74	4,07	//

Tableau XXI.

Orge.

NOM DE LA VARIÉTÉ.	ORGE.
Eau	12,15
Cendres totales	5,36
Extrait aqueux	9,91
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	1,16
Extrait alcoolique	2,46
Extrait éthéré	0,63
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	87,57
Membranes cellulaires	83,64
Azote total	0,249
Substances non hydrolysables par l'acide faible	58,19
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	30,84
Substances insolubles dans la soude	50,96
Cellulose	44,63
Lignine sulfurique	20,28
Pentosanes	27,32
Acides entraînables	3,08

Tableau XXII.

Récapitulation des résultats trouvés pour les différentes espèces de céréales.

	RÉCAPITULATION DES RÉSULTATS PAR ESPÈCE.										RÉSULTATS SOMMAIRES POUR TOUTES LES PAILLES.		
	BLÉS.			AVOINES.			SEIGLES.			ORGE.			
	Maximum	Minimum	Moyenne	Maximum	Minimum	Moyenne	Maximum	Minimum	Moyenne		Maximum	Minimum	Moyenne
Eau	14,18	10,45	11,56	14,78	9,67	12,28	13,00	8,35	9,67	12,15	14,78	8,35	11,55
Cendres totales	5,35	1,68	2,47	7,57	3,51	5,44	4,70	1,97	3,21	5,36	7,57	1,68	3,48
Extrait aqueux	11,61	5,83	8,34	18,75	10,71	12,55	9,25	6,15	7,68	9,91	18,75	5,83	11,09
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux (en glucose)	4,32	0,44	1,57	1,64	0,27	1,03	1,65	0,81	1,08	1,16	4,32	0,27	1,35
Extrait alcoolique	3,95	2,42	3,12	4,52	2,32	3,49	2,52	1,96	2,23	2,46	4,52	1,96	3,09
Extrait éthéré	1,53	0,13	0,66	0,97	0,21	0,62	0,63	0,05	0,21	0,63	0,53	0,05	0,59
Substances insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther (par pesée)	90,06	83,32	89,10	84,88	77,01	83,08	91,16	87,32	89,70	87,57	91,16	77,01	86,94
Membranes cellulaires	89,04	79,17	85,60	81,72	73,39	77,96	89,25	84,77	86,69	83,64	89,25	73,39	83,53
Azote total	0,373	0,139	0,284	0,394	0,216	0,291	0,274	0,205	0,231	0,249	0,394	0,139	0,276
Substances non hydrolysables par l'acide faible	66,70	60,34	63,50	71,11	54,40	59,30	62,58	59,71	60,80	58,19	71,11	54,44	61,81
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide (en xylose)	30,50	16,53	24,85	27,65	24,70	26,17	29,48	23,71	27,47	30,84	30,84	16,53	25,76
Substances insolubles dans la soude	56,28	49,90	52,55	65,71	46,33	51,14	57,54	54,15	55,49	50,96	65,71	46,33	52,51
Cellulose	51,96	44,00	46,74	45,77	36,70	43,64	50,30	46,30	49,10	44,63	51,96	36,70	46,18
Lignine sulfurique	23,75	6,11	19,95	23,31	16,61	20,78	25,71	5,53	22,29	20,28	25,71	15,53	20,48
Pentosanes	29,22	21,73	26,08	29,62	21,31	26,38	29,26	23,41	25,15	27,32	29,62	21,31	26,09
Acides entrainables	5,00	3,5[illegible]	4,02	3,07	1,00	2,33	3,74	3,21	3,67	3,08	5,00	1,00	3,48

Tableau XXII *bis*.

Récapitulation des résultats trouvés par G. Bertrand et G. Brooks pour les différentes espèces de bois.

	TRONC.			BRANCHES.		
	Maximum.	Minimum.	Moyenne.	Maximum.	Minimum.	Moyenne.
Cendres totales	1,22	0,21	0,52	1,36	0,47	0,75
Extrait aqueux	15,39	6,88	10,80	16,72	9,71	12,48
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux	9,02	0,42	1,68	9,93	0,67	3,16
Extrait alcoolique	5,14	0,37	2,02	5,49	0,84	1,79
Extrait éthéré	1,79	0,052	0,48	0,94	0,00	0,43
Azote total	0,32	0,065	0,137	0,20	0,084	0,149
Membranes cellulaires	90,71	81,48	85,75	87,66	79,70	84,35
Substances non hydrolysables	76,54	60,75	67,81	69,17	55,68	61,28
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	34,67	14,41	26,64	51,94	26,60	38,27
Substances insolubles dans la soude	78,15	69,18	70,11	75,99	61,18	67,01
Cellulose	55,12	41,75	49,01	50,47	35,53	42,43
Acide acétique	8,57	1,30	4,73	8,57	1,65	5,12

Tableau XXIII.

Composition immédiate des feuilles et des nœuds des plantes dont les tiges ont été examinées précédemment.

ESPÈCE, VARIÉTÉ OU NUMÉRO DE LA TIGE CORRESPONDANTE.	FEUILLES.										NŒUDS.		
	BLÉ HATIF de watine II.	BLÉ X.	AVOINE n° 1.	AVOINE n° 2.	AVOINE n° 3.	AVOINE n° 4.	SEIGLE n° 1.	SEIGLE n° 2.	SEIGLE n° 3.	MOYENNE.	BLÉ HATIF de watine II.	SEIGLE n° 2.	SEIGLE n° 3.
Eau	13,95	9,95	9,67	10,15	11,10	11,60	8,60	8,50	8,75	10,25	12,95	2,20	3,10
Cendres totales	6,26	5,55	6,07	5,40	5,34	5,39	4,80	6,33	6,80	5,77	3,42	4,05	2,03
Extrait aqueux	18,10	14,30	20,80	18,03	19,15	20,10	13,13	12,40	11,60	16,40	15,12	12,58	14,41
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux	1,97	1,77	2,58	2,58	2,58	2,43	1,19	2,02	1,09	2,13	//	//	//
Extrait alcoolique	3,83	3,25	3,92	5,45	3,08	3,67	3,06	3,38	2,74	3,49	2,70	3,06	2,57
Extrait éthéré	0,42	0,34	1,01	1,11	1,53	1,13	0,219	0,218	0,109	0,676	0,700	0,810	0,309
Membranes cellulaires	71,38	76,56	68,20	70,04	70,90	69,71	78,82	77,67	78,75	73,55	78,08	79,48	80,49
Azote total	0,496	0,557	0,613	0,430	0,407	0,395	0,306	0,336	0,358	0,433	0,431	0,357	0,525
Substances non hydrolysables par l'acide faible	54,22	62,00	46,06	49,16	47,46	59,31	59,61	53,51	55,80	54,12	49,20	52,51	53,02
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	31,40	27,31	27,08	28,73	27,12	30,07	26,41	28,10	27,30	28,17	33,80	38,80	40,22
Substances insolubles dans la soude	42,85	42,45	40,45	42,61	43,27	54,12	44,01	49,60	47,80	45,24	52,34	50,52	49,51
Cellulose	38,00	39,65	33,00	35,60	37,61	37,60	38,71	42,50	42,21	38,32	37,84	47,61	40,22
Lignine sulfurique	22,21	23,10	21,50	21,92	23,31	22,81	20,50	18,00	21,10	21,60	20,23	21,20	//
Pentosanes	27,13	26,41	21,10	28,65	27,60	28,01	25,41	23,53	26,20	26,00	23,64	22,92	22,83
Acides entrainables	3,78	3,50	2,07	1,13	1,00	1,11	3,19	3,54	3,06	2,48	3,67	4,28	4,39

COMMENTAIRES.

Eau. — La teneur en eau varie entre 14,78 et 8,35 p. 100 soit un écart de 6,43 p. 100. Il peut être intéressant de connaître les limites de cette variation pour des transactions commerciales.

Cendres totales. — Ainsi que nous l'avons déjà indiqué les teneurs en cendres constatées sont nettement plus élevées que celles trouvées pour le bois. Il faut noter cependant que certains bois peuvent avoir une teneur en cendres exceptionnellement élevée. C'est ainsi que pour des bois coloniaux comme le Duna, Marmasse (40) trouve une teneur en cendres de 2,1 p. 100 et Heim (97) et ses collaborateurs indiquent une valeur de 5,9 p. 100 pour le fromager (*Eriondendron anfractuosum*), A. Besson (98) donne 5,23 p. 100 de cendres pour l'Oba (*Bombax flammeum*) 4,65 pour le Samba (*Triplochiton scleroxylon*), etc. Les écarts entre les échantillons de paille sont assez importants. D'après nos recherches, ils peuvent varier dans la proportion de 1 à 4,4. Le blé est l'espèce qui contient le moins de cendres, l'avoine est, au contraire, celle qui en enlève le plus au sol. La teneur en cendres des feuilles est nettement plus importante que celle des tiges. Ce fait s'explique bien par la plus grande intensité du chimisme des feuilles qui constituent pour la plante un organe de synthèse beaucoup plus actif que la tige, laquelle joue surtout un rôle de soutien.

Extrait aqueux. — La quantité de substance soluble dans l'eau bouillante est, en général, plus faible que pour le bois, qu'il s'agisse des branches ou du tronc. L'avoine contient une plus grande quantité de substance soluble que les autres espèces. Ceci est dû en grande partie à sa richesse en matières minérales.

Vraisemblablement pour la même raison indiquée plus haut, la valeur de l'extrait aqueux des feuilles est nettement plus élevée que celle des tiges.

Le pouvoir réducteur de l'extrait aqueux est toujours très faible. Sa détermination ne présente d'intérêt que pour corriger dans une certaine mesure le pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide.

Extraits alcoolique et éthéré. — Après traitement par l'eau bouillante, il ne reste plus que peu de substance soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther. C'est encore l'avoine qui en recèle le plus. Les chiffres moyens sont assez nettement plus élevés que dans le cas du bois.

Sauf dans le cas de l'avoine, la valeur des membranes cellulaires est en général la même pour les pailles que pour les bois. La valeur moyenne des membranes cellulaires de l'avoine est nettement plus faible que pour les autres espèces.

Substances non hydrolysables par l'acide faible. — Une assez grande homogénéité règne dans cette grandeur. La valeur moyenne est un peu plus faible que celle trouvée pour le bois des branches mais sensiblement égale à celle du tronc. Cette valeur moyenne est à peu près la même pour les 4 espèces de céréales étudiées.

Il en est à peu près de même pour le pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide. Nous insisterons à ce sujet sur l'importance que peut présenter la paille pour l'obtention du xylose. Notre étude montre qu'à peu près toutes les sortes de paille peuvent donner des rendements semblables.

Il faut remarquer également qu'en général, les feuilles contiennent une quantité de glucides facilement hydrolysables très voisine de celle des tiges, mais que les nœuds en recèlent une plus forte proportion. Il est à noter en effet, que dans tous

les tissus présentant une grande dureté (coques de fruits par exemple) la teneur en glucides facilement hydrolysables est assez élevée.

Substances insolubles dans la soude et cellulose. — La teneur en substances insolubles dans la soude est nettement plus faible dans le cas des tiges des céréales que dans le cas du bois. Les écarts des moyennes présentées entre les différentes espèces de céréales sont faibles, par contre, on peut trouver pour une même espèce des écarts assez importants (environ les 2/3 de la valeur moyenne dans le cas de l'avoine).

La valeur moyenne trouvée pour la cellulose des tiges des Graminées diffère très peu de celle trouvée pour les bois. Les chiffres moyens trouvés pour chaque espèce diffèrent également très peu les uns des autres et les écarts trouvés à l'intérieur d'une même espèce ne sont pas très importants (20 p. 100 au maximum).

Notons enfin que les feuilles sont nettement plus pauvres en cellulose que les tiges.

Lignine sulfurique. — Les résultats trouvés par nous comparés à ceux trouvés par les différents auteurs et notamment par les auteurs Américains [1] qui utilisent, en général une technique analogue à celle que nous avons employée, montrent que la teneur en lignine des tiges des céréales est nettement plus faible que celle des bois. La teneur en lignine des bois tendres (Gymnospermes) est, en général, nettement supérieure à celle des bois durs. Mais pour ceux-ci et bien que les plantes que nous étudions soient à classer dans le sous-embranchement des Angiospermes, leur teneur en lignine est nettement plus élevée que celle des tiges des céréales.

Bien que l'on ne puisse constater entre les 4 espèces étudiées des différences très grandes, il est à remarquer que c'est l'espèce dont la croissance est la plus lente, le seigle, qui présente la plus forte teneur en lignine. Il faut noter parmi les chiffres trouvés les résultats particulièrement faibles obtenus pour la variété d'avoine Aigle. Pour les deux échantillons étudiés, les valeurs trouvées qui s'écartent assez de la moyenne sont particulièrement basses, mais restent assez voisines l'une de l'autre malgré la différence de la nature du terrain sur lequel les plantes ont été cultivées. Il en est un peu de même pour les échantillons de blé Vilmorin 27 cultivés l'un à Montpellier l'autre en Seine-et-Oise. Le premier dont la croissance a été plus rapide a une teneur en lignine un peu plus faible que le second, mais l'ordre de grandeur des résultats semble sensiblement le même.

Pentosanes. — Dans leur étude sur la composition chimique de différents bois allemands Schwalbe et Becker (39) ont trouvé que la teneur en pentosanes des Gymnospermes était voisine de 10 p. 100 tandis que celle des Angiospermes oscillait autour de 23,5 p. 100. Les auteurs américains cités au paragraphe précédent donnent des nombres de même ordre de grandeur.

D'après nos résultats, la tige des céréales qui se révèle comme un tissu particulièrement riche en pentosanes, constitue une matière première avantageuse pour la fabrication du furfurol dont les applications deviennent de plus en plus nombreuses

En moyenne la teneur en pentosanes des différentes espèces étudiées est assez constante. Par contre, dans certains cas, l'écart maximum peut, à l'intérieur d'une même espèce atteindre presque le 1/3 de la valeur moyenne. Enfin, signalons que la valeur moyenne de la teneur en pentosanes des tiges est sensiblement la même que celle des feuilles.

---

[1] Voir en particulier les travaux de Mahood et Cable (99) et de Ritter et Fleck (100) et (101).

TROISIÈME PARTIE.

ÉTUDE PARTICULIÈRE DE QUELQUES CONSTITUANTS DES TIGES DES CÉRÉALES.

1° Acides volatils contenus dans les membranes cellulaires.

On utilise depuis longtemps la formation d'acide acétique par pyrogénation du bois. Mais les réactions qui se produisent sont trop vives pour permettre de conclure à la présence de radicaux acétyles dans les tissus lignifiés. Au contraire, la mise en évidence d'acide acétique dans des liquides de macération acides ou alcalins provenant du traitement du bois, fournit une forte présomption sur la présence des radicaux acétyles dans le bois.

Les premiers travaux sur ce point sont dus à Cross et ses collaborateurs. Cross et Tollens (102) ont séparé de l'acide acétique en traitant du bois de hêtre, de sapin, du jute ou de la paille par l'acide sulfurique à 1 p. 100 à l'autoclave, Schorger (103) trouve qu'il est difficile d'avoir des résultats constants. En faisant bouillir 2 grammes de farine de bois avec 100 centimètres cubes d'acide sulfurique à 2,5 p. 100 de SO^4H^2 sous réfrigérant et en calculant tous les acides volatils libérés sous forme d'acide acétique, il trouve de 4,30 à 5,79 p. 100 d'acide pour les feuillus et de 0,71 à 1,79 p. 100 pour les résineux. Opérant de façon encore plus douce, nous avons constaté qu'il était possible à partir de la paille d'extraire de 2 à 5 p. 100 de son poids d'acide volatil exprimé en acide acétique par simple traitement de la matière par de l'eau saturée de chaux à 37° (Bertrand et Delga) (104). C'est d'ailleurs à l'occasion de ces essais que nous avons entrepris le travail dont nous rendons compte. Continuant notre enquête sur la constitution de la tige des céréales, nous avons déterminé la teneur en acide volatil des différents échantillons dont nous disposions. La technique suivie, très simple, est celle donnée par Bertrand (105).

Technique. — Introduire 2 grammes de paille bien divisée et 40 centimètres cubes d'acide sulfurique à 2 p. 100 dans une fiole conique de 150 centimètres cubes reliée par un rodage à un réfrigérant droit ascendant. La fiole est chauffée par l'intermédiaire d'un bain de glycérine dont le niveau est un peu au-dessous de celui du liquide intérieur. Laisser refroidir après 6 heures de chauffage. Filtrer. Laver le réfrigérant, la fiole et le résidu insoluble avec de l'eau distillée. Compléter le volume du liquide à 100 centimètres cubes et sur 20 centimètres cubes doser les acides volatils par une solution titrée de soude en présence de phtaléine du phénol au fur et à mesure de leur entraînement par la vapeur d'eau dans le petit appareil très commode décrit par Bertrand (106).

Les résultats obtenus sont très reproductibles. Ainsi qu'on le voit, la libération de l'acide volatil est effectuée par l'hydrolyse acide. Le travail que nous effectuions par ailleurs, nous a conduit à comparer les résultats trouvés avec ceux obtenus au moyen de l'hydrolyse alcaline. Rejetant les alcalis caustiques qui entraînent la formation d'une mousse très gênante d'une part et qui ont une action sur les glucides d'autre part, nous avons utilisé la chaux et la magnésie. L'hydrolyse a été

conduite de la façon suivante : 2 grammes de paille sont introduits dans le flacon placé sous réfrigérant avec :

40 centimètres cubes d'acide sulfurique à 2 p. 100;
ou 40 centimètres cubes saturée de chaux;
ou 40 centimètres cubes d'eau distillée contenant en suspension 0,400 gr. de magnésie hydratée.

Les résultats trouvés sont réunis dans le tableau n° 24.

TABLEAU XXIV.

Influence de l'agent hydrolysant et du temps sur le rendement en acide volatil.

NOM de L'ESPÈCE UTILISÉE.	NATURE DE L'AGENT HYDROLYSANT.	DURÉE DE L'HYDROLYSE.			
		2 HEURES.	4 HEURES.	6 HEURES.	8 HEURES.
Blé	Acide sulfurique	2,61	3,12	3,13	3,13
	Chaux	2,64	3,43	3,41	3,42
	Magnésie hydratée	2,58	2,80	3,09	3,13
Seigle	Acide sulfurique	2,56	//	3,26	3,24
	Chaux	3,11	3,51	3,59	3,59
	Magnésie hydratée	2,51	3,33	3,42	3,42
Avoine	Acide sulfurique	//	//	3,01	//
	Chaux	//	//	3,06	//
	Magnésie hydratée	//	//	3,23	//

Quel que soit l'agent d'hydrolyse utilisé la libération de l'acide est donc complète après 6 heures de chauffage. Les résultats trouvés sont légèrement plus élevés quand on utilise un agent d'hydrolyse alcalin que lorsqu'on utilise de l'acide sulfurique. Nous pensons que ceci est dû en partie au fait qu'une hydrolyse acide ne soustrayant pas du milieu réactionnel un des facteurs d'équilibre, on aboutit justement à un équilibre et non à une hydrolyse complète. La différence est cependant minime.

Nature de l'acide libéré. — Bien des auteurs admettent que des acides volatils existent dans les membranes sous forme d'esters acétique et formique. KURSCHNER (107) admet que les parois cellulaires natives se trouvent sous forme de dérivés formylés. SCHMIDT, YUAN CHI TANG et JANDEBEUR (108) considèrent cela comme invraisemblable. HEUSER (109) rapporte que les liqueurs résultant de l'étuvage du bois utilisé pour la fabrication de la pâte mécanique brute contenaient 0,2 p. 100 d'acide acétique et 0,03 p. 100 d'acide formique. KURTH et RITTER (85) indiquent qu'un bois de sapin contenait 2,53 p. 100 d'acide acétique et 1,97 p. 100 d'acide formique. Ce dernier était dosé par réduction du chlorure mercurique. La proportion d'acide formique serait donc même assez élevée. Cependant nous n'avons pas connaissance de travaux ou la présence de dérivés formylés ait été nettement démontrée. C'est pourquoi nous avons cherché dans le cas de la paille à vérifier leur présence.

Les réactions chimiques de l'acide formique ne nous ont pas fourni de résultats concluants même sur des liquides concentrés. La technique préconisée par Prévot et Loth (110) qui exploitent la méthode de Behrens et Kley utilisant les sels de cérium, ou celle donnée par Deniges (111) ne nous a pas permis d'affirmer de façon nette la présence ou l'absence d'acide formique.

Aussi avons-nous utilisé la méthode de Duclaux qui permet de déceler et de déterminer la proportion de chacun des constituants dans un mélange d'acides gras volatils.

Nous avons opéré de la façon suivante :

10 grammes de paille sont hydrolysés avec une quantité suffisante de liquide hydrolysant (acide ou alcalin). Après filtration et neutralisation (par du carbonate de calcium lorsque l'agent d'hydrolyse est de l'acide sulfurique, par du gaz carbonique dans le cas d'un alcali), le liquide est concentré puis après acidification les acides volatils sont entraînés par la vapeur d'eau et l'acidité totale est déterminée sur le distillat. Une partie aliquote de ce dernier est amenée au volume de 110 centimètres cubes et distillée. 100 centimètres cubes de distillat sont reçus dans 10 tubes numérotés de 10 centimètres cubes chacun et le pourcentage d'acidité contenu dans chaque tube est déterminé. Le tableau n° 25 résume les résultats obtenus des différents essais.

Comme toutes les courbes que l'on peut établir à partir de ces résultats sont convexes vers le bas et situées généralement au-dessous de la courbe donnée par Duclaux[1] pour l'acide acétique pur, on pourrait conclure à la présence d'acide formique dans les distillats. Les règles de Duclaux permettent même d'en déterminer le pourcentage. Mais comme les résultats ainsi obtenus présentent de gros écarts suivant le numéro des tubes choisis, nous avons préféré établir expérimentalement avec le même appareil distillatoire et dans les mêmes conditions les courbes de distillation des mélanges contenant des proportions connues d'acide formique et d'acide acétique. Le tableau n° 25 montre que toutes les courbes que l'on pourrait établir se placeraient entre celle qui représenterait le pourcentage d'acidité d'une solution d'acide acétique pur et celle qui représenterait le pourcentage d'acidité d'une solution contenant 3,5 parties d'acide formique et 96,5 parties d'acide acétique. Ceci montre déjà que la quantité d'acide formique qui pourrait être contenue dans les tiges étudiées est très faible.

Friedermann (112) pense que dans un mélange d'acide acétique et d'acides formique, lactique ou pyruvique on peut détruire ces derniers par traitement avec de l'oxyde rouge de mercure en présence d'acide sulfurique. Nous avons effectué ce traitement sur le liquide provenant de l'entraînement des acides par la vapeur d'eau en suivant la technique donnée par Tabone (113). La quantité de soude nécessaire pour neutraliser les liquides d'entraînement par la vapeur d'eau avant et après traitement par l'acide sulfurique et l'oxyde rouge de mercure est restée sensiblement la même, aux erreurs d'expériences près (18,3 et 16,1 cm^3 au lieu de 18,4 et 15,9 cm^3). La présence d'acide formique dans le mélange aurait dû provoquer une diminution de la quantité de soude nécessaire à la neutralisation.

Indiquons enfin que nous avons trouvé des résultats identiques lorsque nous avons déterminé la valeur du coefficient de partage entre l'éther et l'eau pour le produit d'entraînement des liquides d'hydrolyse des tiges des céréales et pour une

---

[1] Ces courbes sont reproduites dans le « Guide pour les manipulations de chimie biologique » de G. Bertrand et P. Thomas, 3e édition 1919 (Dunod et Pinat, éditeurs à Paris).

Tableau XXV.

Distillation fractionnée des acides volatils extraits des tiges des céréales.

VOLUME DISTILLÉ.	POURCENTAGE DE L'ACIDITÉ TOTALE. NUMÉROS DES ESSAIS						
	1	2	3	4	5	6	7
10 cm³	5,9	3,5	6,53	5,75	5,90	5,53	5,45
20 cm³	12,2	7,2	11,8	11,8	12,1	11,7	11,1
30 cm³	18,7	11,3	18,0	18,0	18,5	18,15	17,4
40 cm³	25,6	15,5	24,1	24,6	24,9	24,6	23,7
50 cm³	32,7	20,2	31,5	31,4	32,0	31,4	30,9
60 cm³	40,4	25,2	38,7	38,6	39,4	38,7	38,0
70 cm³	48,7	31,1	46,9	46,5	47,8	46,7	45,9
80 cm³	57,5	38,5	55,5	55,5	56,65	55,35	54,6
90 cm³	67,5	48,0	65,85	65,5	66,7	65,8	64,8
100 cm³	80,0	59,0	77,2	78,4	79,6	79,33	78,1

Essai n° 1. Chiffres donnés par Duclaux pour une solution d'acide acétique pur.

Essai n° 2. Chiffres donnés par Duclaux pour une solution d'acide formique pur.

Essai n° 3. Chiffres trouvés pour une solution tirant 96,5 p. 100 d'acide acétique et 3,5 p. 100 d'acide formique.

Essai n° 4. Chiffres trouvés pour une solution provenant de l'hydrolyse de 10 grammes de paille blé par 200 cm³ de SO^4H^2 à 2 p. 100 à 100°.

Essai n° 5. Chiffres trouvés pour une solution provenant de l'hydrolyse de 10 grammes de paille de blé par 300 cm³ d'eau de chaux à 100°.

Essai n° 6. Chiffres trouvés pour une solution provenant de l'hydrolyse de 3 grammes de paille de blé par 1.600 cm³ d'eau de chaux à 37°.

Essai n° 7. Chiffres trouvés pour une solution provenant de l'hydrolyse de 10 grammes de paille d'avoine par 200 cm³ de SO^4H^2 à 2 p. 100 à 100°.

solution d'acide acétique pur de même concentration. Les écarts trouvés entre les deux chiffres ont toujours été inférieurs à 4 p. 100.

De cet ensemble de recherches nous pouvons conclure qu'au moins dans le cas de la paille les acides libérés par hydrolyse sont constitués par de l'acide acétique.

Teneur des tiges des céréales en acide acétique. — Dans l'étude qu'ils ont poursuivie Bertrand et Brocks (105) trouvent à propos du dosage de l'acide acétique une nouvelle occasion d'établir une différence dans la composition chimique des tiges d'Angiospermes et des Gymnospermes. Tandis que pour les premières les valeurs maxima, minima et moyennes sont respectivement de 8,57, 3,60 et 5,76, elles sont pour les secondes de 2,39, 1,30 et 2,06. Ceci est confirmé par les recherches de Schorger (103), Rose et Lisse (114), Scherard et Blanco (115), Ritter et Fleck (99) (100), Schwalbe et Becker (39) et de bien d'autres auteurs.

En ce qui concerne les tiges des céréales, nous avons trouvé les nombres suivants : maximum 5,00, minimum 1,00, moyenne 3,48. Ces valeurs se trouvent entre celles données par Bertrand et Broocks pour les deux grands sous-embran-

chements. Elle se rapprochent davantage de celles des Gymnospermes que de celles des Angiospermes.

Parmi les céréales étudiées, le blé est l'espèce la plus riche en acide acétique, l'avoine est la plus pauvre.

2° Substances azotées.

Ainsi que nous l'avons vu déjà, les constituants des membranes des cellules végétales sont surtout de nature ternaire. Tandis que chez les animaux les matières protéiques constituent la partie organique importante des tissus, même des tissus de soutien, les cellules végétales vidées de leur contenu protoplasmique, ne renferment qu'une très faible proportion d'azote. C'est sans doute la raison pour laquelle peu d'études ont été faites sur les substances azotées du bois.

Schwalbe et Becker (49) au cours de leur étude donnent pour divers bois allemands des taux d'azote qui vont de 0,091 à 0,15 p. 100. Les chiffres trouvés pour les tiges des céréales sont bien plus élevés que ces derniers et que ceux trouvés par G. Bertrand et G. Brookes (43) pour les arbres.

Ces auteurs trouvent une teneur en azote plus élevée pour le bois des branches que pour le bois du tronc.

Nous avons également constaté que dans un même arbre la teneur en azote est d'autant plus élevée que le tissu étudié est plus jeune. En effet, ainsi que le montre le tableau ci-dessous (n° 26), la teneur en azote des branches est plus élevée que celle du tronc et dans tous les cas, qu'il s'agisse du tronc ou des branches, la teneur en azote diminue lorsque l'âge augmente. Ceci est aussi vrai pour les Gymnospermes que pour les Angiospersmes. Les chiffres qui sont mentionnés dans le tableau n° 26 ci-dessous ont été obtenus en opérant sur des arbres abattus au mois de décembre, c'est-à-dire lorsque le métabolisme de la plante était réduit au minimum.

Tableau XXVI.

Teneur en azote de différentes parties d'un même arbre.

ESPÈCE UTILISÉE.	TENEUR EN AZOTE EN GRAMMES POUR 100 GRAMMES DE BOIS SEC.							
Sapin.....	Âge en ans.....	16	27		33	46	57	//
	Azote.....	0,100	0,087		0,086	0,077	0,070	//
Peuplier.....	Âge en ans.....	1	4	6	12	18	26	//
	Azote.....	0,893	0,197	0,138	0,135	0,111	0,084	//
Charme.....	Âge en ans.....	6	16	27	31	39	49	//
	Azote.....	0,842	0,377	0,296	0,285	0,252	0,251	//

On sait que le suc cellulaire contient des protéines. Aussi pourrait-on se demander si cette diminution progressive de la teneur en azote n'était pas due à ce que les cellules plus âgées sont mieux vidées de leur contenu. C'est pourquoi nous avons déterminé la teneur en azote des membranes cellulaires elles-mêmes. Ceci signifie que nous avons opéré sur la sciure ayant subi des épuisements suffisants par l'eau, l'alcool, l'éther pour qu'un nouvel épuisement ne diminue pas sa teneur en azote. Nous avons opéré sur le charme parce qu'il était le plus riche en cet élément. Les résultats trouvés, rapportés dans le tableau n° 27, ne modifient pas notre opinion.

Tableau XXVII.

Teneur en azote de différentes parties d'un même arbre après épuisement par les solvants neutres.

Âge en ans.....	6	16	27	31	39	49
Insoluble en grammes p. 100 de substances sèche.....	84,7	88,8	92,2	90,6	94,9	96,6
Azote en g. 100 grammes de produit épuisé.....	0,613	0,263	0,247	0,216	0,221	0,221

L'époque de l'année n'a pas non plus d'influence sur la teneur relative en azote des différentes parties d'un arbre. Des conclusions identiques aux précédentes peuvent être formulées lorsqu'il s'agit d'arbres abattus en pleine activité de leur métabolisme ainsi que le montre le tableau n° 28 rapportant les résultats des dosages d'azote de deux arbres abattus au mois de juillet.

Tableau XXVIII.

Teneur en azote des différentes parties d'un même arbre (abatage en juillet).

ESPÈCES UTILISÉES.							
Frêne.....	Âge en ans.....	3	10	18	30	36	41
	Azote en g. p. 100.	0,384	0,222	0,201	0,154	0,155	0,144
Peuplier.....	Âge en ans.....	3	10	18	28	38	58
	Azote en g. p. 100.	0,210	0,121	0,096	0,085	0,089	0,086

D'après ce qui précède on devrait trouver pour les tiges des graminées, dont les tissus sont de formation assez récente des valeurs d'azote assez élevées. Elles sont en effet bien plus élevées que celles des bois âgés. Mais la différence n'est pas très sensible. Ceci est dû à ce qu'au cours de la maturation du grain, la tige contribue pour une grande part à l'augmentation en azote de celui-ci. L'expérience suivante le prouve bien.

Un nombre suffisant (50) de tiges est divisé en trois parties de longueurs égales. Nous avons 3 séries de tronçons : la base, près de la racine, le milieu, et le sommet qui est limité par l'épi. Le poids de chacun des lots s'ordonne suivant les chiffres 9, 7, 5. Chaque lot est broyé et sa teneur en azote déterminée sur un échantillon homogène. La teneur en azote a été trouvée égale à 0,108 (base), 0,211 (partie moyenne), 0,351 (sommet).

Comment peut-on interpréter ces résultats? L'étude faite dans la quatrième partie de ce travail montre que la quantité d'azote contenue dans les membranes d'une plante ne cesse de décroître à partir d'un certain stade de son développement. Il se produit donc une élimination de cet élément au moins jusqu'à une certaine limite. Notons que nous avons trouvé des résultats aboutissant à la même conclusion lorsque nos avons opéré sur les tiges d'orge ou de seigle. Nous pouvons donc admettre la généralité du fait. Les substances azotées contenues dans les membranes jeunes sont éliminées par la suite, au moins partiellement.

La forme sous laquelle se trouve l'azote vient nous apporter des renseignements intéressants. Les auteurs admettent généralement que l'azote se trouve sous forme

de protéines. Ceci n'est sûrement pas complètement faux mais n'est que partiellement exact.

Tout d'abord nous savons que dans certains cas une partie de l'azote se trouve sous forme d'alcaloïdes (Rubiacées par exemple). Mais ceci ne constitue presque qu'une exception, et puis ces alcaloïdes étant extractibles par les solvants organiques cet azote ne doit pas faire partie des membranes cellulaires.

Mais, d'une manière générale, on peut dire qu'une partie de l'azote existe sous une forme différente puisque le lignol de G. Bertrand (116) est lui-même une substance azotée. Nous allons voir quel parti nous pouvons tirer de ce fait.

Les recherches d'ordre cytologique fournissent une contribution intéressante à cette étude. La première ébauche de la membrane cellulaire, la première cloison qui après la caryocinèse sépare les deux cellules filles est de nature protéique. L'observation faite par Bailey (117) se rapportant aux cellules cambiales de *Pinus strobus* est à ce point de vue très démonstrative. D'autre part A. Dauphine (118) a montré que même chez les cellules vidées de leur protoplasme on retrouvait, au niveau de la lamelle moyenne, les réactions des protéines tandis que ces réactions font défaut dans la partie de la membrane voisine du cytoplasme. Le même auteur (119) constate que, dans le cas des fibres purement cellulosiques ou lignifiées, la couche primaire reste étroitement accolée à la lamelle moyenne et l'épaississement résulte de l'apposition de couches cellulosiques sur sa face interne.

Ainsi donc il faut admettre que la membrane est à son origine formée d'une couche de matière azotée contre laquelle viennent s'accoler des couches de matières hydrocarbonées. Ceci explique pourquoi le pourcentage de matières azotées diminue au fur et à mesure que la membrane s'épaissit. Mais nous avons constaté que sur la paille la teneur en azote des membranes diminue pour une même plante. Il faut donc admettre une élimination des matières protéiques. Si cette élimination est très lente c'est justement parce que cette couche de matières protéiques se trouve située au cœur de l'amas de substances constituant la presque totalité des membranes lignifiées qui l'enveloppe et les échanges ne peuvent donc se faire que très lentement. La limite inférieure à partir de laquelle l'élimination cesse, correspondrait peut-être à la teneur en azote des matières incrustantes.

QUATRIÈME PARTIE.

ÉVOLUTION DES MEMBRANES CELLULAIRES AU COURS DE LA CROISSANCE DES PLANTES.

En raison de la formation relativement rapide des tissus les composant et, du fait que leur composition, à la fin de la croissance, est semblable à celle du bois, les tiges des céréales se présentent comme un matériel de choix pour l'étude de la formation des tissus lignifiés.

La plante choisie pour cela est le blé. Les échantillons ont été prélevés sur un champ de culture situé au voisinage du laboratoire où nous opérions. Nous avons effectué le premier prélèvement lorsque le développement de la plante a été suffisant pour permettre une séparation aisée de la tige et des feuilles. Les autres prélèvements ont suivi à une semaine d'intervalle environ.

Les plantes étaient coupées au ras du sol le matin au lever du jour pour éviter la présence d'amidon. Apportées au laboratoire aussitôt après, elles étaient effeuil-

lées. Après élimination des épis, les tiges ainsi isolées, étaient pesées et découpées en morceaux de 1 à 2 millimètres de long. L'analyse était alors entreprise.

La méthode d'analyse utilisée est celle déjà décrite. Cependant, pour l'adapter au matériel particulier sur lequel nous opérions, quelques modifications ont été apportées au mode opératoire :

Les déterminations des extraits aqueux, alcoolique et éthéré ont été faites par épuisement de la matière dans un appareil de Kumagawa :

20 grammes de tiges sont pesés exactement dans la cartouche de l'appareil puis épuisés par l'eau bouillante jusqu'à ce que le liquide d'épuisement n'extraie plus rien, ce qui demande six heures environ. La solution contenue dans le ballon est alors recueillie. L'alcool d'abord, l'éther ensuite sont substitués à l'eau.

Une partie aliquote du liquide d'épuisement est évaporée au bain-marie et le résidu séché à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant ce qui donne la valeur des extraits.

Sur une partie aliquote de la solution aqueuse, la valeur de l'azote est déterminée La différence entre l'azote des tiges fraîches et celle de l'azote de l'extrait aqueux donne l'azote des membranes cellulaires.

Le liquide d'extraction contient non seulement des glucides réducteurs, mais encore des substances saccharifiables en proportion élevée. C'est pourquoi nous les avons dosées. Le pouvoir réducteur de l'extrait aqueux hydrolysé est exprimé en glucose. Nous en avons tenu compte pour la détermination du pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide.

Les résultats ont été rapportés non seulement à 100 g. de tissu supposé sec mais encore à 100 tiges. Ils sont condensés dans le tableau n° 29. La figure n° 6 représente graphiquement les principales déterminations.

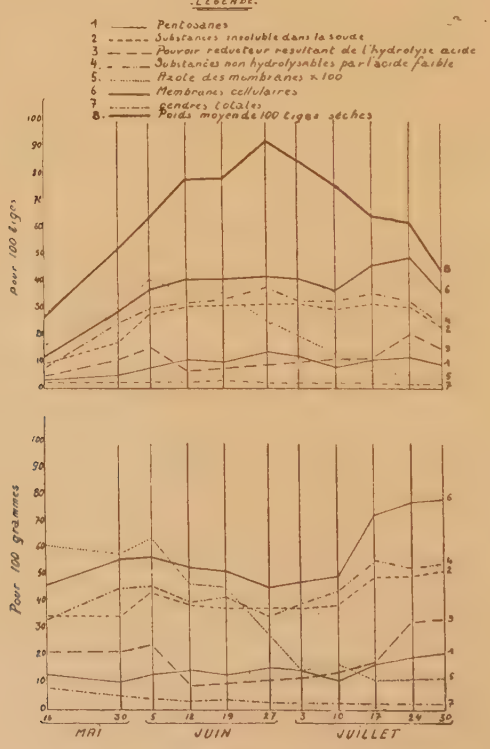

Fig. 6.

Tableau XXIX.

	16 mai.		30 mai.		5 juin.	
Date du prélèvement						
Poids moyen de cent tiges fraîches	200		232		243	
Humidité	86,4		77,5		73,4	
Poids moyen de cent tiges sèches	27,2		52,2		64,6	
	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.
Cendres totales	8,70	2,36	5,54	2,09	4,09	2,64
Extrait aqueux	42,30	11,50	36,35	18,97	36,03	23,27
Pouvoir directement réducteur de l'extrait aqueux	18,41	5,00	17,03	8,89	19,41	12,53
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux après hydrolyse	26,42	7,18	26,45	13,00	26,80	17,95
Azote de l'extrait aqueux	0,263	0,07	0,421	0,219	0,434	0,280
Extrait alcoolique	2,69	0,73	2,00	1,014	2,51	1,62
Extrait éthéré	0,08	0,021	0,07	0,031	0,061	0,04
Membrane cellulaire	46,23	12,57	56,04	29,25	57,31	37,02
Azote des membranes	0,612	0,165	0,582	0,303	0,643	0,415
Substances non hydrolysables par l'acide faible	33,02	8,98	45,63	23,81	46,51	29,95
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	20,61	5,60	21,24	11,09	24,80	16,00
Substances insolubles dans la soude	34,71	9,43	34,73	18,13	43,79	28,29
Pentozanes	12,73	3,00	9,91	5,17	13,00	8,40

TABLEAU XXIX. (Suite.)

	12 juin.		19 juin.		27 juin.	
Date du prélèvement						
Poids moyen de cent tiges fraîches	220		255		260	
Humidité	64,3		68,7		66,9	
Poids moyen de cent tiges sèches	78,5		79,8		92,0	
	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.
Cendres totales	3,16	2,48	3,86	3,08	2,87	2,64
Extrait aqueux	42,03	32,98	41,72	33,29	49,12	45,19
Pouvoir directement réducteur de l'extrait aqueux	11,92	9,36	10,54	8,41	11,40	10,46
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux après hydrolyse	32,25	25,31	27,63	22,04	40,98	37,70
Azote de l'extrait aqueux	0,221	0,174	0,228	0,181	//	//
Extrait alcoolique	1,81	1,42	1,59	1,27	1,51	1,38
Extrait éthéré	0,08	0,06	0,13	0,10	0,17	0,19
Membranes cellulaires	52,92	41,49	52,70	41,05	46,33	42,61
Azote des membranes	0,471	0,369	0,463	0,369	0,291	0,267
Substances non hydrolysables par l'acide faible	40,32	31,65	41,72	33,28	35,92	32,39
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	9,00	7,065	10,10	8,05	//	//
Substances insolubles dans la soude	39,00	30,61	38,23	30,51	//	//
Pentozanes	14,12	11,08	12,90	10,29	15,25	13,93

TABLEAU XXIX. (Suite et fin.)

	3 juillet.		10 juillet.		17 juillet.		24 juillet.		30 juillet.	
Date du prélèvement										
Poids moyen de cent tiges fraîches	214		206		166		88		52	
Humidité	60		61,7		61,3		28,6		14,0	
Poids moyen de cent tiges sèches	85,6		76,6		64,2		62,8		44,7	
	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.	Pour 100 gr.	Pour 100 tiges.
Cendres totales	2,83	2,42	2,87	2,20	2,78	1,98	2,73	1,71	2,60	1,16
Extrait aqueux	46,63	39,91	45,39	34,76	23,21	14,90	17,38	10,91	16,60	7,42
Pouvoir directement réducteur de l'extrait aqueux	12,81	10,96	16,40	12,56	5,90	3,78	3,80	2,98	1,10	0,49
Pouvoir réducteur de l'extrait aqueux après hydrolyse	32,50	27,82	29,75	22,18	12,71	8,15	4,53	2,84	1,82	0,81
Azote de l'extrait aqueux	0,281	0,240	0,221	0,169	//	//	0,120	0,075	0,130	0,058
Extrait alcoolique	1,66	1,42	2,21	1,69	1,80	1,15	1,89	1,18	1,64	0,73
Extrait éthéré	0,10	0,08	0,08	0,06	0,08	0,05	0,07	0,04	0,07	0,03
Membranes cellulaires	47,78	41,75	49,45	37,88	72,13	46,30	77,96	48,95	79,09	35,35
Azote des membranes	0,152	0,130	0,172	0,131	0,110	0,070	//	//	0,120	0,043
Substances non hydrolysables par l'acide faible	39,19	33,54	44,53	33,10	56,00	35,95	53,31	33,46	55,20	24,45
Pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide	12,10	10,35	19,81	10,57	17,53	11,21	32,81	20,60	34,00	15,19
Substances insolubles dans la soude	37,54	32,10	39,40	30,18	49,94	32,06	49,71	31,13	51,82	23,16
Pentosanes	14,85	12,71	11,12	8,52	16,95	10,89	19,70	12,35	20,70	9,25

COMMENTAIRES.

Pour chaque détermination nous envisageons successivement la teneur en substance, c'est-à-dire la quantité contenue dans 100 g. de tissu et la quantité de la même substance contenue dans 100 tiges. Nous verrons que cette façon d'opérer permet d'éviter certaines erreurs qu'il aurait été possible de faire si on avait négligé ce dernier calcul.

1° *Tiges.* — Le poids moyen des tiges après dessiccation ne cesse d'augmenter d'une façon assez régulière jusqu'à la fin du mois de juin. Il diminue assez brutalement ensuite. On peut interpréter ce résultat en admettant que la tige se libère d'une plus grande quantité de matière qu'elle n'en reçoit ou qu'elle n'en élabore.

2° *Cendres totales.* — L'évolution des cendres au cours de la croissance des plantes a fait l'objet d'une étude très approfondie dans le laboratoire de G. Bertrand (V. Ghitescu) (120). Mais il faut noter que nos recherches ont porté non sur la plante entière mais sur un seul organe. La teneur en cendres de la tige diminue assez régulièrement. C'est d'ailleurs un fait général que les organes jeunes contiennent une quantité de matière minérale plus grande que les organes plus âgés. La quantité d'éléments minéraux contenus dans une tige subit quelques fluctuations au début de la période considérée, puis diminue régulièrement à la fin de la végétation.

3° *Membranes cellulaires.* — Les membranes cellulaires constituent, pendant une longue période, environ la moitié du poids de la tige. Leur pourcentage est plus élevé et croît constamment à la fin de la végétation. Ceci est dû à la disparition du protoplasme. Le poids des membranes s'élève à peu près tout le temps, sauf au cours de la dernière semaine, où il subit une chute brusque, ce qui prouve qu'elles-mêmes contiennent des substances de réserve que la plante peut utiliser. Elles contribuent probablement à la formation du fruit. Il est à noter, ainsi que nous l'avons déjà fait par ailleurs, que cette migration de substances se produit alors même que le degré d'hydratation des tissus est faible.

4° *Azote des membranes.* — L'évolution de l'azote a déjà été commentée; nous n'y reviendrons pas.

5° *Substances non hydrolysables par l'acide faible et pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide.* — Leur quantité augmente pendant toute la végétation; cependant, une légère diminution est à constater durant les derniers jours. Ce fait serait un signe de la présence dans la tige de diastases susceptibles d'attaquer les corps très résistants aux agents chimiques.

Les courbes représentant le pouvoir réducteur résultant de l'hydrolyse acide passent par un minimum pendant la deuxième semaine de Juin. La diminution constatée est bien supérieure à la valeur de l'augmentation des substances insolubles en milieu acide. On ne peut donc admettre une transformation dans cette forme. Nous penserions plutôt, en raison de l'augmentation considérable à ce moment du pouvoir réducteur de l'extrait aqueux après hydrolyse, à une solubilisation partielle des glucides facilement hydrolysables des membranes.

Substances insolubles dans la soude. — Sauf pendant la dernière semaine de la végétation, la quantité de ces substances augmente constamment.

Pentosanes. — Le pourcentage de pentosanes des tiges croît assez régulièrement. Ce fait a déjà été constaté par Ludtke (121). Mais nos conclusions diffèrent des siennes en ce sens que le calcul de la quantité de pentosanes contenue dans 100 tiges montre ici encore que certaines migrations ou transformations doivent se produire.

De cet ensemble de faits, on peut conclure que les membranes des cellules ne jouent pas seulement un rôle limitant ou un rôle de soutien, mais qu'elles participent aussi à la vie de la plante. Elles peuvent être un lieu de réserves que le végétal est susceptible d'utiliser.

CONCLUSIONS.

Ces recherches ont été entreprises en raison de l'absence de tout travail d'ensemble sur la composition des tiges des céréales qui constituent cependant un excellent matériel d'étude des tissus lignifiés, qui possèdent une assez grande importance pratique, dont les possibilités d'utilisation sont encore plus grandes et que notre pays produit en grande quantité.

L'étude de la composition élémentaire des tiges des céréales a montré une fois de plus leur haute teneur en cendres constituées surtout par des cendres solubles. Les teneurs en carbone et en hydrogène sont très constantes quelle que soit l'espèce considérée; mais elles sont plus faibles que celles du bois, ce qui semble être dû à une moins grande richesse en lignine.

Les matières minérales contenues dans ces tiges contiennent une forte proportion de potassium et de silicium. L'avoine contient une quantité parfois importante de sodium, le blé, le seigle et l'orge n'en recèlent que beaucoup moins. La teneur en calcium a été trouvée plus élevée dans le cas du seigle que dans les cas de l'avoine, du blé ou de l'orge. Le magnésium est toujours faiblement représenté. Les teneurs en soufre et en phosphore sont également peu élevées, beaucoup moins que dans les fruits.

Pour une même variété, la nature du terrain ne paraît pas avoir une grande influence.

L'examen des différentes méthodes proposées pour l'analyse immédiate des bois nous a conduit à adopter celle de G. Bertrand, parce qu'elle a été appliquée à un grand nombre d'espèces de bois, ce qui devait nous permettre des comparaisons. Cette méthode a, d'autre part, été bien précisée par son auteur. Mais nous avons jugé utile de la compléter par un dosage de la lignine et des pentosanes contenus dans la paille.

Une étude de chacune des déterminations que comprend cette méthode a montré que :

1° L'extraction par l'eau n'entraîne qu'une faible quantité de substances réductrices et la quantité de substances non réductrices mais saccharifiables est minime et peut être négligée. L'alcool et l'éther n'enlèvent ensuite pratiquement pas de glucides aux tissus lignifiés. Par contre, une fraction importante de la lignine disparaît au cours de ces traitements.

Les traitements par l'alcool et l'éther extraient de ces tissus une quantité bien plus importante de substances que l'épuisement complet dans un Soxhlet du même tissu par le mélange alcool-benzène tel qu'il est pratiqué fréquemment pour la détermination des substances extractives.

2° L'hydrolyse de la xylane isolée de la paille et purifiée a été étudiée pour mieux comprendre le mécanisme de l'hydrolyse acide des tissus. Nous avons ainsi constaté qu'avec une solution d'acide sulfurique à 2 p. 100 de SO^4H^2, cette hydrolyse est complète après 5 à 6 heures d'ébullition, car le rendement maximum en glucides réducteurs est alors obtenu.

L'étude de l'hydrolyse de la paille en fonction du temps et de la teneur en acide de la solution a montré que, sans atteindre de limite fixe, il était cependant possible de déterminer la valeur des substances résistant pratiquement à l'ébullition dans la solution acide.

Le temps pendant lequel dure cette hydrolyse est celui pour lequel le pouvoir réducteur du liquide d'hydrolyse est maximum. Ce temps est, pour une solution d'acide sulfurique à 2 p. 100, de 5 à 6 heures. Il est le même qu'il s'agisse d'une solution de xylane pure ou d'un tissu.

Au cours de cette hydrolyse, passent en solution non seulement des glucides et les substances solubles dans l'eau, mais encore d'autres produits. Les dérivés méthyliques, les acides volatils en font partie. D'autre part, les glucides solubles ne sont pas constitués uniquement de xylane, mais aussi d'hexosanes. De plus, une partie des pentosanes sont rebelles à la mise en solution au cours de ce traitement.

Tous les glucides extraits au cours du traitement par la soude à 2 p. 100 sont précipitables par l'alcool. La gomme de bois constitue leur totalité. Mais il subsiste toujours dans le résidu une fraction de glucides saccharifiables et une partie de pentosanes ne peut être extraite au cours de ce traitement. Ceci est en accord avec les résultats de Heuser et Haug.

Les recherches faites sur la cellulose montrent la complexité de la composition et de la constitution de ce corps. Le mot cellulose ne correspond pas à une entité chimique. Sa composition dépend de son origine et du mode de préparation. Nous en avons donné des exemples. Il ne faut donc pas, même pour ce corps, comparer les résultats trouvés par deux méthodes différentes.

Une critique des travaux de Schmidt a montré que la relation trouvée par cet auteur entre la « cellulose » et la « xylane difficilement soluble » du bois de hêtre n'était pas applicable à la tige des céréales. Ceci est en opposition avec les résultats trouvés par Palejew.

Nous n'avons d'ailleurs pas pu obtenir de l'holocellulose du chaume des céréales en appliquant la méthode utilisée par cet expérimentateur (méthode de Ritter et Kurth), méthode qui a été mise au point pour des bois, et qui, même d'après ces auteurs, n'est pas générale. Par contre, l'obtention de l'holocellulose se fait très aisément en suivant la technique de van Beckum et Ritter ou celle mise au point par nous et utilisant le chlorite de sodium.

L'étude de 33 échantillons de tiges de blé, d'avoine, de seigle ou d'orge nous a permis d'avoir une idée d'ensemble sur la composition de ces organes. Les caractéristiques les plus importantes à retenir sont, outre leur teneur généralement élevée en cendres, leur richesse en glucides facilement hydrolysables et en pentosanes, et leur teneur relativement faible en lignine. La proportion de cellulose qu'elles contiennent est de l'ordre de grandeur de celle du bois.

Ces données ont été complétées par l'étude de la composition immédiate de 9 feuilles provenant des mêmes plantes que certaines des tiges étudiées.

Enfin, trois échantillons de nœuds ont été examinés de la même façon.

Les résultats trouvés ont permis d'établir en raison de leur nombre, des moyennes donnant la possibilité de les comparer aux nombreuses analyses de bois et, d'autre part, de distinguer entre elles les différentes espèces.

Les acides volatils contenus dans les différentes espèces de tiges ont fait l'objet d'une étude particulière. Il est possible d'affirmer sans faire une grande erreur que la totalité de ces acides est formée par de l'acide acétique. Celui-ci est surtout abondant dans le blé, tandis que l'avoine n'en contient que relativement peu.

Les tissus végétaux lignifiés sont d'autant plus riches en azote qu'ils sont de formation plus rapide ou qu'ils sont plus récents. Il est vraisemblable que la trame protéidique qui marque dès la formation de la cellule l'emplacement de la membrane est éliminée peu à peu mais lentement et que la faible quantité d'azote qui subsiste fait partie du lignol.

L'étude de l'évolution des membranes cellulaires au cours de la vie du végétal montre que celles-ci ne jouent pas seulement un rôle de soutien ou un rôle limitant, mais sont aussi un lieu de réserve. Les substances mises de côté par la plante sont libérées surtout au moment de la formation du fruit. A peu près tous les constituants de la tige semblent intervenir.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) G. Bertrand et G. Broocks. — *Annales agronomiques 1939,* mars-avril.
(2) Voir *La Papeterie,* août 1945.
(3) Héry. — Conférence.
(4) F. Viebock et A. Schwappach. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.,* 1930, 63, 2818.
(5) G. Bertrand. — Berichte internat. congress., Berlin, t. 3, p. 839.
(6) G. Bertrand. — Congrès internat. Chimie, Rome, 1906.
(7) G. Bertrand. — VII[e] Congrès chimie appliquée, Londres, 1909.
(8) H. Agulhon. — *C. R.,* 1910, 150, 288.
(9) M. Javillier. — Thèse, sciences, Paris, 1908.
(10) M. Javillier. — VIII[e] Congrès chimie appliquée, New-York, 1912.
(11) G. Bertrand et V. Ghitescu. — *C. R.* 1934, 199, 1269.
(12) G. Bertrand. — *Le caoutchouc et la gutta-percha,* 1907, 4, 201.
(13) L. Silberstein. — Thèse, sciences, Paris 1928.
(14) M. Macheboeuf. — *Bull. Soc. chim. biol.,* 1926, 8, 464.
(15) E. Chevandrier. — *Ann. chim. Phys.,* 1844, 10, 129.
(16) M. Berthelot. — *Chimie végétale et agricole,* t. 3, p. 39, Masson, éditeur, Paris.
(17) H. Braconnot. — *Ann. chim. Phys.,* 1819, 12, 172.
(18) H. Braconnot. — *Ann. chim. phys.,* 1831, 47, 266.
(19) H. Braconnot. — *Ann. Chim. Phys.,* 1832, 50, 376.
(20) M. Payen. — *C. R.* 1838, 7, 1052.
(21) M. Payen. — *C. R.* 1839, 9, 149 et 296.
(22) E. Fremy. — *J. Pharm., Chim.,* 1840, 26, 368.
(23) L. Mangin. — *J. Bot.,* 1891, 5, 400.
(24) A. Muntz. — *C. R.,* 1882, 94, 453.
(25) A. Muntz. — *C. R.,* 1885.
(27) F. Koch. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.,* 1887, 20, 145.
(28) R. Reiss. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.,* 1889, 22, 609.
(29) Th. Thomsen. — *J. prakt. Chem.,* 1879, 19, 146.
(30) G. Bertrand. — *C. R.,* 1899, 189, 1025.
(31) G. Bertrand. — *C. R.,* 1892, 114, 1492.
(32) G. Bertrand. — *Bull. Soc. Chim.,* 1892, 7, 468.
(33) H. Doré. — *Ind. Eng. Chem.,* 1919, 11, 556.
(34) A. W. Schorger. — *Ind. Eng. Chem.,* 1917, 9, 556.
(35) A. W. Schorger. — *Ind. Eng. Chem.,* 1917, 9, 561.
(36) Cross et Bevan. — *La cellulose 1900,* Paris, Masson et Cie, édit.

(37) J. Konig et E. Becker. — *Z. Ang. Chem.*, 1919, 32, 155.
(38) J. Konig et E. Becker. — *Papierfabrikant*, 1919, 17, 982 à 987, - 1014 à 1019 et 1171 1174.
(39) C. G. Schwalbe et E. Becker. — *Ang. Chem.*, 1919, 32, 228.
(40) P. Marmasse. — Thèse, Pharm., Paris, 1931.
(41) G. Bertrand. — *Annales agronomiques*, 1937, janvier-février,.
(42) G. Bertrand et G. Broocks. — *Annales agronomiques*, 1938 mars-avril.
(43) G. Bertrand et G. Broocks, — *Ann. ferm.*, 1936, 2, 513.
(44) G. Bertrand. — *Bull. Soc. Chim.*, 1906, 35, 1285.
(45) A. W. Schorger. — *Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9, 561.
(46) E. Heuser et M. Braden. — *J. prakt. chem.*, 1921, 103, 69, I.
(47) E. Heuser et E. Kurschner. — *J. prakt. Ch em.*, 1921, 103, 69, II.
(48) E. Heuser et M. Braden. — *J. prakt. Chem.*, 1922, 104, 259.
(49) C. G. Schwalbe et E. Beckert. — *J. prakt. Chem.*, 1919, 100, 37.
(50) E. Schmidt et E. Graumann. — *Ber. dtsch. Chem., Ges.* 1921, 54, 1867.
(51) Gilson. — La cellule, 1893-9-327 [cité par Hess (52].
(52) K. Hess. — *Boichem. Zeits.*, 1928, 203, 409.
(53) G. Mangenot. — *Revue scientifique*, 1943, fascicule 10.
(54) E. Hagglund et T. Rosenquist. — *Biochem. Zeits.*, 1926, 179, 376.
(55) E. Heuser et A. Haug. — Z. *Ang. Chem.*, 1918, 31, 99.
(56) E. Heuser et A. Haug. — Z. *Ang. Chem.*, 1918, 31, 103.
(57) E. Heuser et A. Haug. — Z. *Ang. Chem.*, 1918, 31, 166.
(58) K. H. Meyer et H. Mark. — *Die hochpolymeren Verbindungen*, 1940. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
(59) R. Willstatter et L. Zechmeister. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1929, 62, 722.
(60) A. P. N. Franchimont. — *Ber. dtsch. Cgem. Ges.*, 1938, 12, 1879.
(61) G. Bertrand et Benoist. — *Bull. Soc. chim.*, 1923, 33, 1431.
(62) G. Bertrand et J. Labarre. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, 43, 311.
(63) R. Willstatter et L. Zechmeister. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1929, 62, 722.
(64) K. M. Meyer et H. Mark. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1928, 61, 593.
(65) H. Staudinger et B. Ritzenthaler, *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1935, 68, 1225.
(66) H. Dostal et H. Mark. — *Naturwiss*, 1936, 24, 796.
(67) H. Staudinger. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1926, 59, 3019.
(68) E. Schmidt, M. Hekert, W. Jandebeur et M. Atterer. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1934, 67, 2037.
(69) P. Karrer et E. Escher. — *Helv. Chim. acta*, 1936, 19, 1192.
(70) R. Sieber. — *Les méthodes d'examen chimique et technique dans l'industrie des pâtes et des papiers*, 1943; Berlin-Springer, édit.
(71) P. Klason. — *Zellstoffchem*, 1921, 1, 105 (cité par Klason [70]).
(72) G. Jayme et P. Schorning. — *Papierfabrikant*, 1938, 36, 235 (cité par Klason [70]).
(73) E. Schmidt. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1923, 56, 23.
(74) E. Schmidt, Yuan-Chi-Tang et W. Jandebeur. — *Naturwiss*, 1930, 18, 734.
(75) E. Schmidt, Yuan-Chi-Tang et W. Jandebeur. — *Cellulose chemie*, 1933, 201, 12.
(76) E. Schmidt. — *Cellulose chemie*, 1931, 12, 62.
(77) E. Schmidt et M. Atterer. — *Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1927, 60, 1672.
(78) E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros et W. Jandebeur. — *Cellulose chemie*, 1930, 11, 62.
(79) E. Schmidt, K. Meinel, K. Nevros et W. Jandebeur. — *Cellulose chemie*, 1930, 11, 517.
(80) R. Runkel et G. Lange. — *Cellulosechemie*, 1931, 12, 185.
(81) W. Voss, R. Bauer et J. Pfirschke. — *Ann.*, 1938, 534, 95.
(82) W. Voss et G. Melhorn. — *Ann.*, 1938, 534, 204.
(83) A. M. Palejew. — *Biokhimia*, 1936, I, 654.
(84) G. J. Ritter et E. F. Kurth. — *Ind. Eng. Chem.*, 1933, 25, 1250.
(85) E. F. Kurth et G. J. Ritter. — *J. Amer. Chem., Soc.* 1934, 56, 2720.
(86) W. C. van Beckum et G. J. Ritter, *Paper Trade, J.*, 1937, 104, 277.
(87) M. Millon. — *Ann. Chim. Phys.*, 1843, 7, 298.
(88) M. C. Taylor, J. F. Withe et G. P. Vincent. — *Ind. Eng. Chem.*, 1940, 32, 899.
(89) A. W. Sohn et F. Reiff. — *Papierfabrikant*, 1942, 40, 1.
(90) G. Dupont. — *Chim. Industrie*, 1928, 19, 3.
(91) Lunge. — Z. *phys. Chem.*, 1889, 14, 211 (cité par Dupont).
(92) R. Willstatter et L. Zechmeister. — *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1914, 46, 2401.
(93) P. Klason. — *Hauptversammlungsbericht des Vereins der Zellstoff und Papierchemiker und Iengnieure*, p. 52, Berlin 1908 (cité par Sieber [70]).

(94) K. Wiechert. — *Cellulosechemie*, 1940, 18, 57.
(95) A. W. Schorger et D. F. Smith. — *Ind. Eng. Chem.*, 1916, 8, 494.
(96) W. E. Tottingham et F. Gerhardt. — *Ind. Eng. Chem.*, 1924, 16, 139.
(97) Heim et collab. — *Bull. Agence gén. Colonies*, 1923, 16, 949 et 1232 (cité dans l'ouvrage de Hawley et Wise).
(98) A. Besson. — *L'Agronomie tropicale*, 1946, 1, n° 1-2.
(99) S. A. Mahood et D. E. Cable. — *Ind. Eng. Chem.*, 1922, 14, 933.
(100) G. J. Ritter et L. C. Fleck. — *Ind. Eng. Chem.*, 1922, 14, 1050.
(101) G. J. Ritter et L. C. Fleck. — *Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 105.
(102) Cross et Cross et Tollens (cité par Bertrand [105]).
(103) A. W. Schorger. — *Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9, 556.
(104) G. Bertrand et J. Delca. — *C. R.*, 1945, 220, 805.
(105) G. Bertrand et G. Broocks. — *Ann. ferm.*, 1941, 6, 65.
(106) G. Bertrand. — *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 432.
(107) K. Kurschner. — *Die Chemie der Ligninörkper*, 1925, F. Enke. Stuttgart, cité par Schmidt et coll. (108).
(108) E. Schmidt, Yuan-Chi-Tang et W. Jandebeur. — *Cellulosechemie*, 1931, 12, 201.
(109) E. Heuser. — *Papierezitung*, 1914, 31, 1280.
(110) A. R. Prevot et R. Loth. — *Ann. ferm.*, 1941, 6, 77.
(111) G. Deniges. — *Chimie analytique*, t. I, p. 235, Maloine, édit., Paris, 1929.
(112) Th. E. Friedermann, *J. Biol. Chem.*, 1938, 123, 161.
(113) J. Tabone. — Thèse, sciences, Paris, 1941.
(114) R. E. Rose et M. W. Lisse. — *Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9, 284.
(115) F. C. Sherrard et G. W. Blanco. — *Ind. Eng. Chem.*, 1923, 15, 611.
(116) G. Bertrand. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1932, 14, 984.
(117) Bailey (cité par R. Combes). — *Vie de la cellule végétale*, t. III, 1936, Paris, A. Collin, édit.
(118) A. Dauphine. — *Bull. Soc. Bot.*, 1934, 41, 328
(119) A. Dauphine, — *C. R.*, 1934, 198, 1064.
(120) V. Ghitescu. — Thèse sciences, Paris. 1934.
(121) M. Ludtke. — *Biochem. Zeits.*, 1931, 33, 10.

En dehors de ces publications, nous avons eu à consulter très fréquemment les ouvrages suivants :

(122) L. F. Hawley et L. E. Wise. — *La Chimie du bois*, traduit par J. Barry, Dunod, édit., Paris 1931.
(123) K. Hess. — *Die Chemie der Zellulose und ihrer Beglester*, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, 1938.
(124) Hagglund. — *Holzchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, 1928.
(125) M. Battegay et L. Denivelle. — *La Cellulose*, Hermann et Cie, Paris, 1935.
(126) Ch. Doré. — *Les méthodes de chimie de la cellulose*, Chappman et Hall, Londres, 1923.
(127) G. Levy-Hulot. — *L'analyse immédiate des bois*, Masson et Cie, Paris, 1946.

TABLE DES MATIÈRES.

Pages.

Introduction 7

Première partie.

Préparation des échantillons destinés aux examens 9

Deuxième partie.

Composition élémentaire des tiges des céréales 10
Matériel utilisé 11
Techniques analytiques 11
Dosage du carbone et de l'hydrogène 11
Dosage de l'azote 12
Détermination des cendres 12
Dosage du soufre 12
Dosage du phosphore 13
Dosage du sodium 13
Dosage du potassium 14
Dosage du silicium 15
Dosage du calcium 15
Dosage du magnésium 15
Résultats obtenus 16
Commentaires 16
I. Cendres 16
II. Carbone hydrogène oxygène 16
III. Azote 17
VI. Autres éléments dosés 17

Analyse immédiate des tiges des céréales 19
1° Méthodes d'analyse 19
2° Recherches effectuées 23

Étude des techniques utilisées 23
Méthode de G. Bertrand 23
Évaluation des membranes cellulaires 23
Hydrolyse acide 26
Traitement par la soude 33
Cellulose 34
Lignine 43
Pentosanes 44

Composition immédiate des tiges des céréales 45
Commentaires 55

TROISIÈME PARTIE.

Pages.

Étude particulière de quelques constituants des tiges des céréales..... 57
1° Acides volatiles contenus dans les membranes cellulaires..... 57
2° Substances azotées..... 61

QUATRIÈME PARTIE.

Évolution des membranes cellulaires au cours de la croissance des plantes..... 63
Commentaires..... 68

CONCLUSIONS..... 69

BIBLIOGRAPHIE..... 71

DEUXIÈME THÈSE.

Propositions données par la Faculté.

Les facteurs chimiques influençant la sexualité chez les algues.

Vu et approuvé :
Paris, le 4 janvier 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Jean CABANNES.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Gustave ROUSSY.